THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacqueline PETIAU, née PETITE

PREMIÈRE THÈSE : ÉTUDE DES DÉFAUTS DIPOLAIRES DANS LE FLUORURE DE LITHIUM PAR RELAXATION DIÉLECTRIQUE.

DEUXIÈME THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ. LES HYPERSONS.

Soutenues le 22 juin 1966 devant la Commission d'examen.

MM. WYART..... *Président*
CURIEN.....
GUINIER..... *Examinateurs*
PERIO.....

LIBRAIRIE MASSON ET Cie
120, BOUL. St-GERMAIN, PARIS, 6e

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacqueline PETIAU, née PETITE

PREMIERE THÈSE : Étude des défauts dipolaires dans le fluorure de lithium par relaxation diélectrique.

DEUXIÈME THÈSE : Propositions données par la Faculté. Les hypersons.

Soutenues le 22 juin 1966 devant la Commission d'examen.

MM WYART..... ... *Président*
CURIEN..... } *Examinateurs*
GUINIER.. ..... } *Examinateurs*
PERIO..... ..... } *Examinateurs*

LIBRAIRIE MASSON ET Cie
120, BOUL. St-Germain, PARIS, 6e

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Janvier 1966

Doyen..... M. ZAMANSKY.

PROFESSEURS

PRENANT..... T Anat. et Histol. comp.
GRASSÉ ..... T Evol. des êtres organisés.
PRÉVOST..... T Chimie organique.
WYART ..... T Minéralogie et Cristallogr.
TEISSIER..... T Zoologie.
P. AUGER..... T Phys. quantique et Relativité.
MONNIER..... T Physiologie générale.
PIVETEAU..... T Paléontologie.
ROCARD..... T Physique (E. N. S.).
H. CARTAN..... T Mathématiques (E. N. S.).
LAFFITTE..... T Chimie générale.
N..... T Géométrie supérieure.
COULOMB..... T Physique du Globe.
Mlle COUSIN..... T Biologie animale (S. P. C. N.).
CHRÉTIEN... .... T Chimie minérale.
BOCQUET..... T Zoologie.
KASTLER... ..... T Physique (E. N. S.).
EPHRUSSI... ..... T Génétique.
GAUTHERET..... T Biologie végétale (C. P. E. M.).
R. LUCAS..... Recherches physiques.
A. THOMAS..... T Biologie cellulaire.
M. MORAND..... T Physique Enseignement.
SOLEILLET..... T Physique (C. P. E. M.).
FORTIER..... T Mécan. expérim. des fluides.
DRACH..... T Zoologie.
QUENEY..... T Météo. et Dynam. atmosph.
GALLIEN..... T Embryologie.
EICHHORN ..... T Botanique.
DE CUGNAC... .. T Biol. végétale (S. P. C. N.).
Mlle CAUCHOIS... T Chimie physique.
THELLIER.. ..... T Physique du Globe.
PONCIN..... T Mécanique générale.
DUBREIL . ..... T Arithm. et théorie des nbres.
QUELET..... T Chimie organique.
CAGNIARD..... T Géophysique appliquée.
CHAMPETIER .... T Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER..... T Micropaléontologie.
JUNG..... T Géologie.
TRILLAT..... T Microsc. et diffr. électron.
WIEMANN ..... T Chimie organ. et structur.
VASSY.. ..... T Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES.... T Théorie physique.
AMIEL..... T Chimie générale.
HOCART..... T Minéralogie et Cristallogr.
J.-P. MATHIEU.... T Physique (Optique).
COUTEAUX..... T Cytologie.
CHOQUET..... T Théorie des fonct. et Topol.
FELDMANN..... T Biologie végétale marine.
JOST..... T Physiologie comparée.
FORTET..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
SCHWARTZ..... T Calc. différentiel et intégral.
CHOUARD..... T Physiologie végétale.
MALAVARD..... T Aviation (Techn. aéronaut.).
BRELOT..... T Analyse supérieure.
NORMANT. ..... T Synthèse organique.
BÉNARD..... T Chimie appliquée.
DUGUE ..... T Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC..... T Psychophysiologie
ULRICH..... T Physiologie végétale appliq.
KIRRMANN..... T Théories chimiques.
CHADEFAUD..... T Botanique.
Mlle LE BRETON . T Physiologie de la nutrition.
LELONG. ..... T Applic. de l'anal. à la géom.
DEVILLERS..... T Anatom. et Histol. comparées.
EHRESMANN..... T Topologie algébrique.
FRANÇON..... T Physique (S. P. C. N.).
GLANGEAUD..... T Géog. phys. et Géologie dyn.
DODEMENT..... T Mathématiques (M. G. P.).
PISOT..... T Tech. mathém. de la phys.
ROCH..... T Géologie.
SCHATZMAN..... T Astrophysique.
TERMIER..... T Géologie générale.
ZAMANSKY..... T Mathématiques générales.
LENNUIER..... T Physique (M. G. P.).
ROUTHIER..... T Géologie appliquée.
Mme TONNELAT.. T Physique théorique.
DIXMIER ..... T Mathématiques (M. P. C.).
SOUCHAY..... T Chimie générale.
AIGRAIN... ..... T Electrotechnique générale.
BRUSSET..... T Chimie systématique.
M. LÉVY..... T Physique théorique des hautes énergies
Mme CHAIX..... T Chimie biologique.

Mme HUREL-PY... T Biologie végétale (C. P. E. M.).
PANNETIER. .... T Chimie générale I.
BRUN..... T Méc. th écricudes fluides I.
Mme DUBREIL..... T Mathém. (Agrégation).
Mme LELONG..... T Mathématiques II (E. N. S.).
BELLAIR..... T Géologie (S. P. C. N.).
COTTE..... T Physique électricité.
J.-E. DUBOIS..... T Chimie organique physique.
LAMOTTE..... T Zoologie (E. N. S.).
OLMER..... T Energétique générale.
GAUTHIER ..... T Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ.... T Chimie physique.
BROSSEL..... T Physique atomique.
BUSER..... T Physiologie comparée.
CAMUS..... T Physiologie vég.
CURIEN..... T Minéralogie et Cristallogr.
POSSOMPES..... T Zoologie.
PULLMANN... .. T Chimie quantique.
TEILLAC..... T Physique nucléaire et Radioactivité.
VILLE..... T Econométrie.
WILLEMART..... T Chimie (C. P. E. M.).
FREYMANN..... T Recherches physiques.
ROLLET..... T Chimie minérale.
Mlle JOSIEN..... T Chimie (S. P. C. N.).
CHEVALLEY..... T Géométrie algébrique et Théorie des groupes.
GERMAIN..... T Méc. théorique des fluides.
G. LUCAS ... .. T Géologie.
ALLARD. .. .. T Chimie physique.
BERTHELOT..... T Phys. des particules fondam.
BRICART..... T Météorologie.
Mme ALBE-FESSARD..... T Psychophysiologie.
M. JULIA..... T Etudes des moléc. naturelles complexes.
MAGAT..... T Physico-chimie des rayonnements.
Mlle QUINTIN.... T Electrochimie.
MONOD..... T Chimie du métabolisme.
DE POSSEL..... T Analyse numérique.
CHARLOT..... T Chimie analytique.
M. CHATELET.... T Chimie (C. P. E. M.).
MATTLER..... T Physique (S. P. C. N.).
BOUISSIÈRES..... T Radiochimie.
Mme COUTURE... T Thermodynamique et Mécanique physique.
FRANC..... T Biologie animale (C. P. E. M.).
SCHNELL..... T Botanique tropicale.
STOLKOWSKI.... T Physiologie végétale.
ACHER..... T Chimie biologique.
BAUDOIN..... T Biologie anim. (C. P. E. M.).
BEAUMONT..... Biologie anim. (S. P. C. N.).
BLAMONT..... Géophysique ionosphère.
BOURREAU..... T Botanique.
D. CURIE..... Physique (M. G. P.).
DURAND-DELGA. T Géologie.
HELLER..... T Physiologie végétale.
TORTRAT..... T Calcul des probabilités.
CAILLEUX..... T Géologie (S. P. C. N.).
MAGNAN.. ..... Physique-électricité
DAUDEL.. ..... T Mécan. ondul.
Mlle FOURCROY.. Biologie végét. (S. P. C. N.).
Mme CHOQUET-BRUHAT Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Mlle VEIL. ..... T Physiologie générale.
LWOFF..... T Microbiologie.
SIESTRUNCK..... T Mécan. phys. et expérim.
CABANNES..... T Mécanique générale.
CAIRE..... T Géog. phys. et Géol dynam.
COMOLET..... Mécanique des fluides.
DELLOUE..... T Physique de l'exosphère.
HOUILLON..... Biologie animale (C. P. E. M.).
OLIVIER..... Anthropologie.
SAMUEL..... T Mathématiques (E. N. S. jeunes filles)
THIRY..... T Mécanique céleste.
ABELES..... Physique (S. P. C. N.).
AMAT..... T Thermodynamique
AUBOIN ..... T Géologie.
Mme BENOIT-GUEUTAL ..... T Ph. nucl. et radio-act.
BOUGIS..... Biol. vég. mar. (Villefranche/Mer).

RIGAUDY.. ..... T Chimie (S. P. C. N.).
COLLONGUES. .. Chimie (C. P. E. M.)
DUBERT. .... Biochimie.
NOZIERES. . ..... Physique générale.
CADIOT. ..... Chimie organique.
IVANOFF..... Océanographie physique.
FRANÇOIS. . ..... Zoologie.
TALBOT. ..... Génie chimique.
Mme NOUGAREDE Botanique.
BRUHAT..... T Mathématiques (M. P. C.).
FOURNET..... Electricité générale.
DEHEUVELS..... T Mathématiques Propé.
FURON ..... T Géologie (S. P. C. N.).
Mme GANS..... T Génétique.
GENEVES..... Biologie végétale (C. P. E. M.).
HUPE..... T Pétrographie.
HOLLANDE ..... T Biologie générale.
LIONS..... ... T Analyse numérique.
MAITTE ..... T Chimie organique.
NICOLAS..... Géologie appliquée.
PANIGEL..... Biologie générale.
RAVIER..... T Pétrographie.
F. MOREL..... T Physiologie comparée.
ROSEAU..... T Mécan. théor. des fluides.
ROUBINE..... Electronique E. S. E.
SILBER..... T Chimie (C. P. E. M.).
UEBERSFELD..... T Electronique.
YVON ..... T Théories physiques.
HERVE..... T Mathématiques.
Mme PECKER-WIMEL..... T Astrophysique.
BALKANSKY..... Physique (M. P. C.).
LE CORRE..... T Electricité.
NATAF..... . T Ph. nucl. et radio-ac.
ÉCHALIER..... Biologie animale (C. P. E. M.).
BARRAUD..... T Physique C. P. E. M.
DARS..... Géol. struct. et appl.
CAMEFORT..... T Botanique (Agrégation).
VICHNIEVSKY.. . T Mécanique industrielle.
SIGWALT..... T Chimie (S. P. C. N.).
BLAQUIERE..... Electronique.
BARUCH. ..... Physique propédeutique.
ARNOUS..... T Physique théorique.
SLONIMSKY..... Génétique.
MALLIAVIN..... T Math. propé.
GAUDEMAR..... Chimie propé.
BROUSSE..... T Mécanique théorique.
ROSCH..... T Astronomie.
GUY..... T Physique expérimentale.
LAZARD..... Mathématiques (M. P. C).
P. MOREL..... Physique (M. P. C.).
ARSAC..... Programmation.
LEFEBVRE..... Chimie (M. P. C.)
BOK..... Physique propédeutique.
CHAPEVILLE ..... Biochimie.
BENOIT..... Physique (C. P. E. M.).
RIO..... Chimie (C. P. E. M.)
JAUZEIN..... Géologie (E. N. S.).
G. PREVOST..... B. V. (C. P. E. M.).
P. FAVARD..... B. A. (C. P. E. M.).
Mme CHARNIAUX-COTTON. . ... Evolution des êtres organisés.
Mlle FICINI..... Chimie (C. P. E. M.).
LEQUEUX..... Astronomie.
COHEN-TANNOUDJI... Physique atomique.
TAVERNIER..... Physique (C. P. E. M.).
M. DURAND..... B. A. (S. P. C. N.).
PASCAUD..... .. Physiologie.
Mme PETIT ..... B. A. (C. P. E. M.).
CAGNIAC..... Physique agrégation.
FALK-VAIRANT... Physique nucléaire.
KRASNER. ... ... T Mathématiques.
BENZECRI. ..... T Statistiques.
VINH MAU..... Physique (M. G. P.).
DUQUESNES..... Physique (C. P. E. M.).
SCHUTZENBERGER ... Programmation.
TREMILLON. . ... Chimie (M. P. C.).
FAYARD. ..... Chimie (M. P. C.).
BUVET. ..... Chimie (C. P. E. M.).
AUTHIER, ... Physique (M. P. C.).
PICINBONO ... . T Physique (C. P. E. M.).
BONNEFILLE. ... Electrotechnique.
Mme PUISEUX DAO... Biologie végétale.

Secrétaire général..... R. POULLAIN.

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

Janvier 1966

PROFESSEURS

G. MANGENOT... T Biologie végétale.
P. JACQUINOT... T Optique.
A. GUINIER..... T Élect. et phys. des solides.
P. GRIVET..... T Électronique.
A. BLANC-LAPIERRE.... T Accélérateur linéaire.
P. L'HÉRITIER. ... T Génétique des virus.
G. LEMÉE..... T Ecologie végétale.
A. MOYSE..... T Physiologie vég.
M. DODÉ..... T Chimie thermodynamique.
J. DENY..... T Mathématiques.
A. RIVIÈRE..... T Géologie générale et Sédim.
A. MICHEL..... T Chimie minérale.
R. MAY..... T Anatomie comparée.
H. DELANGE..... T Mathématiques.
J. CHAPELLE..... T Physique expérimentale.
P. LACOMBE..... T Métallurgie.
P. BENOIT..... T Physiologie générale
J. GUINOCHET... T Biol. vég (S. P. C. N.).
A. NERON..... T Mathématiques.
R. NOZERAN..... T Botanique approfondie.
R. CASTAING..... T Thermodynamique.
F. ELLENBERGER. T Géologie structurale.
E. LEDERER..... T Chimie biologique.
J. RIZET..... T Génétique.
T. LENDER..... T Biol. anim. (S.P.C.N.).
G. POITOU..... T Mathématiques.
P. FRÉON..... T Chimie organique.
TONNELAT..... T Biol. physico-chim.
Jan BRUNN..... T Géologie historique.
M. JEAN..... T Physique nucléaire

J. BERGERARD... T Zoologie.
J. ROGER..... T Paléontologie.
M. LEFORT..... T Chimie nucléaire.
A. LAGARRIGUE.. T Physique des hautes énergies.
J. JULIEN..... T Chimie structur. organique.
A. ARNULF..... T Optique.
M. ROUAULT..... T Diffraction électronique.
A. MARÉCHAL.... T Optique théor. et appliquée.
R. MAZET..... T Mécanique générale.
S. DAVID..... T Chimie agrégation.
H.GUÉRIN..... T Chimie des gaz et des comb
L. LESIEUR..... T Math. (M. P. C.) et algèbre.
KOURGANOFF... T Astronomie (Orsay)
P. ARNOULT..... T Physique électronique
J. P. KAHANE..... T Mathématiques.
J. BROCHARD.... T Physique propédeutique
Mme ROIZEN..... T Physique (C. P. E. M.),
F. BERTEIN..... T Electronique.
B. MALGRANGE.. T Mathémathiques.
E. CORABŒUF .. T Physiologie animale.
J. FRIEDEL..... T Phys. des solides.
J. CHEVAUGEON. T Cryptogamie.
P. MEYER..... T Physique théor. et atom.
P. LEHMANN..... T Accélérateur linéaire.
R. CHABBAL..... T Physique propédeutique.
J. M. DELCROIX.. T Physique des plasmas.
J. CERF ..... T Mathématiques.
B. D'ESPAGNAT.. T Physique théor.
P. SCHAEFFER.... T Microbiologie.
P. DE GENNES.. T Physique des solides.

Mme MARTY N.. . Physique propédeutique.
M. GOURDIN.... Physique théorique.
PEREZ Y JORBA.. Physique propédeutique.
E. GORENFLOT.. Biologie vég. (S. P. C. N.)
M. RIOU..... Physique nucléaire.
R. BROUSSE..... Géologie (S. P. C. N.).
C. LIORET..... Physiologie végétale
H. CLAUSER..... Chimie biologique
B. JANCOVICI... Physique atomique.
J. LURCAT..... Physique propédeutique.
J. LE BERRE..... Entomologie.
J. LAVOREL..... Biophysique
P. PERIO..... Physique propédeutique
M. FETIZON..... Stéréochimie.
M. CHEMLA..... Chimie des isotopes.
C. MAZIERES. ... Chimie (S. P. C. N.).
M. VILKAS..... Chimie (C. P. E. M.).
A. BLANDIN..... Physiques des solides.
G. BRUN..... Génétique.
MERCOUROFF... Physique agrégation.
J. ANDRÉ..... Microscopie électronique.
F. CHEVALIER... Physiol. animale.
Mlle MARCOU... Biol. cellul (C. P. E. M.).
R. BOURDU .... Physiologie végétale.
A. BERKALOFF... Biol. anim. (C. P. E. M.).
Mlle M. LEFORT.. Biol. cellul. (C. P. E. M).
Mme LAMBERT... Physique (C. P. E. M.).
J. C. BIZOT..... Physique (M. P. C.).
J. P. GUIRAUD... Mécanique.
B. LABOUESSE... Chimie (S. P. C. N.).

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris.

Je désire d'abord exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur J. Wyart, Membre de l'Institut, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire.

Je tiens à assurer de ma très grande reconnaissance Monsieur le Professeur H. Curien qui m'a proposé ce travail et l'a constamment guidé. Ses conseils et ses encouragements m'ont toujours apporté une aide clairvoyante et efficace.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur P. Pério, à Monsieur P. Bergé, ingénieur au C.E.A., ainsi qu'à son équipe, pour les fructueuses conversations que j'ai pu avoir avec eux. Ma reconnaissance va tout particulièrement à Mireille Adam-Benvéniste qui, avec une infinie gentillesse, m'a fourni des échantillons sans lesquels je n'aurais pas pu réaliser une grande partie des expériences.

Je remercie très amicalement Cécile Malgrange-Petitjean et Annette Tardieu qui ont apporté une contribution active à ce travail, ainsi que Maurice Astier et Gérard Allais qui m'ont souvent donné de précieux conseils. Je tiens aussi à remercier Madame Herpin et Mademoiselle Le Bihan auprès de qui j'ai plusieurs fois trouvé l'aide compétente dont j'avais besoin.

J'adresse mes remerciements chaleureux à Monsieur Berthelot qui m'a apporté un appui technique efficace, à Messieurs Chassagnard et Raisonville qui ont toujours effectué avec complaisance les travaux d'atelier dont j'avais besoin, et à toutes les personnes du Laboratoire qui ont aimablement contribué à faciliter mon travail.

Le tirage de ce texte a été réalisé au Laboratoire de l'Ecole Normale Supérieure. Que tous ceux qui y ont participé trouvent ici l'expression de mes remerciements. Je remercie tout spécialement Madame Corbel qui a dactylographié mon manuscrit avec un soin et une gentillesse que j'ai grandement appréciés.

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à Madame Durry, Directrice de l'Ecole Normale Supérieure de Jeunes

Filles, qui a bien voulu m'accepter dans les fonctions d'agrégée-préparatrice ; je tiens aussi à dire ma reconnaissance à Mademoiselle Chenot, Sous-Directrice de l'Ecole Normale Supérieure de Jeunes Filles, qui, avec une constante bienveillance, a été attentive à ce que je puisse me consacrer à la recherche.

TABLE DES MATIERES

Page

CHAPITRE I - INTRODUCTION

1 - Rappels sur les imperfections du fluorure de lithium

1-1- Défauts ponctuels 1

1-2- Précipités 2

1-3- Dislocations 3

2 - Etude des défauts dipolaires par la dissipation électrique 3

3 - Aperçu sur les autres processus de polarisation 4

4 - Travaux sur la relaxation diélectrique dans le fluorure de lithium 5

CHAPITRE II - MECANISMES DE RELAXATION DANS LES DIELECTRIQUES

1 - Aspect macroscopique du phénomène de relaxation 7

2 - Equation de relaxation macroscopique et relations de Debye 9

3 - Relation entre le phénomène macroscopique de relaxation et le mécanisme atomique 13

4 - Hypothèse d'un mécanisme atomique 15

5 - Multiplicité des temps de relaxation

5-1- aspect macroscopique 18

5-2- aspect atomique 19

CHAPITRE III - METHODE EXPERIMENTALE

1 - Principe de l'étude expérimentale du phénomène de relaxation 23

2 - Description du pont de Schering 24
3 - Description de la cellule de mesure (fig. 1) 26
4 - Conductibilité en courant continu 28
5 - Détermination de ε' et ε'' . Précision
5-1- Détermination de ε' 30
5-2- Détermination de ε'' 31
6 - Provenance et caractéristique des échantillons
1-1- Echantillons de fabrication industrielle 32
1-2- Echantillons dopés 33

CHAPITRE IV - PHENOMENES DE RELAXATION DIELECTRIQUE ET DE PRECIPITATION DANS LES ECHANTILLONS CONTENANT DU MAGNESIUM

1 - Phénomène de relaxation observé dans les échantillons contenant du magnésium (fig. 2)
1-1- Conditions d'observation 35
1-2- Conformité aux relations de Debye (Fig. 3) 36
1-3- Temps de relaxation 36
1-4- Energie d'activation (fig. 4) 38
1-5- Terme préexponentiel 38
1-6- Efficacité des traitements thermiques 40

2 - Interprétation par l'existence du défaut dipolaire Mg^{++} [Li]
2-1- Energie d'activation 41
2-2- Concentration en défauts dipolaires 42
2-3- Variation de ε''_M avec la température de mesure 44
2-4- Relation avec la conductibilité 44

3 - Existence de précipités dans les cristaux très dopés
3-1- Précipités de fluorure de magnésium (Fig. 5-6) 46
3-2- Phase II observable dans les échantillons trempés 47

4 - Relation entre l'existence de precipités et la relaxation diélectrique 53

CHAPITRE V - GROUPEMENT DES DEFAUTS DIPOLAIRES

1 - Transformation des défauts dipolaires par recuit 55

1-1- Mise en évidence 55

1-2- Réalisation des recuits (fig. 7-8) 55

1-3- Aspect général des cinétiques 58

2 - Etude du processus de basse température

2-1- Existence et détermination d'un ordre pour la cinétique (fig. 9) 59

2-2- Energie d'activation (fig. 10) 64

2-3- Etude de l'équilibre entre défauts dipolaires et défauts non dipolaires 65

3 - Etude du processus de haute température

3-1- Cinétiques réalisées après trempe (fig. 11) 68

3-2- Cinétiques réalisées après un recuit à $t < 100^{\circ}C$ 68

4 - Interprétation des résultats

4-1- Mécanismes possibles pour le premier processus 69

4-2- Interprétation du second processus 72

CHAPITRE VI - ETUDE DES ECHANTILLONS CONTENANT DU NICKEL

1 - Phénomène de relaxation

1-1- Existence du phénomène 75

1-2- Temps de relaxation. Energie d'activation (fig.12) 75

1-3- Efficacité des traitements thermiques 77

1-4- Concentration en défauts dipolaires 78

2 - Existence de précipités 79

3 - Cinétique de groupement des défauts dipolaires (fig. 13-14) 80

4 - Echantillons dopés au manganèse et au cobalt

4-1- Manganèse 81

4-2- Cobalt 82

CHAPITRE VII - CRISTAUX IRRADIES AUX RAYONS X OU

1 - Irradiations aux rayons X (fig. 15) 83

2 - Irradiations aux rayons 84

3 - Association de traitements thermiques et optiques aux expériences d'irradiation

4 3-1- Recuits après irradiation 84

3-2- Irradiations à haute température 84

3-3- Guérison optique après irradiation 85

4 - Interprétation des effets des rayonnements X et γ

4-1- Caractères généraux des effets de l'irradiation 85

4-2- Interprétation par un effet directe sur le défaut dipolaire 86

4-3- Interprétation par un effet sur les ions métalliques divalents et les lacunes cationiques isolés, dans le cristal 87

CHAPITRE VIII - CRISTAUX IRRADIES AUX NEUTRONS THERMIQUES

1 - Action des neutrons thermiques sur le fluorure de lithium 89

2 - Conditions d'irradiation 90

3 - Dissipation électrique des cristaux irradiés 90

3-1- Doses inférieures à 5.10^{16} neutrons par cm^2 91

3-2- Doses comprises entre 5.10^{16} neutrons par cm^2 et environ 10^{18} neutrons par cm^2 (fig.16,17,18,19) 91

3-3- Doses supérieures à 10^{18} neutrons par cm^2 94

4 - Interprétation des effets de l'irradiation

4-1- Résultats expérimentaux essentiels 95

4-2- Transformation du défaut dipolaire $Mg^{++}\boxed{Li^{+}}$ 96

4-4- Comparaison avec les résultats des expériences de de conductivité et de diffusion des rayons X 102

CONCLUSION 103

BIBLIOGRAPHIE 107

C H A P I T R E I

I N T R O D U C T I O N

La plupart des propriétés physiques des solides ioniques sont sensibles à l'existence d'imperfections cristallines ou même complètement déterminées par elles. Pour expliquer des phénomènes tels que la conductivité électrique, la dissipation diélectrique ou l'absorption optique, il faut donc connaître la nature des défauts auxquels ils sont liés.

La meilleure manière d'arriver à ce résultat consiste à créer volontairement et sélectivement les imperfections aux quelles la propriété est sensible. On peut par exemple introduire des impuretés dans le cristal, l'irradier par des rayons X, des rayons γ ou des neutrons, ou bien encore le déformer mécaniquement.

Nous avons étudié les liens existant entre les phénomènes de dissipation diélectrique dans le fluorure de lithium et la présence d'impuretés cationiques divalentes ou de défauts créés par irradiation.

1.- RAPPELS SUR LES IMPERFECTIONS DU FLUORURE DE LITHIUM

1-1- DEFAUTS PONCTUELS

Ce sont eux qui jouent un rôle déterminant dans les propriétés électriques et optiques. Nous ne décrirons pas les très nombreux centres connus (1) et nous envisagerons seulement les défauts chargés auxquels sont liées les propriétés électriques.

Parmi ceux-ci on distinguera deux types de défauts :

a) les défauts intrinsèques sont composés uniquement de lacunes dans le réseau ou d'atomes du réseau en position interstitielle. Un tel défaut peut se former à partir du cristal parfait si un atome possède une énergie suffisante pour quitter son site normal, énergie d'agitation thermique ou énergie apportée par irradiation par exemple.

Les défauts créés par agitation thermique appartiennent à deux catégories appelées "défauts de Frenkel" et"défauts de Schottky". On admet généralement que les défauts de Schottky consistant en deux lacunes, l'une de cation et l'autre d' anion prédominent largement dans le fluorure de lithium comme dans le chlorure de sodium jusqu'à la température de fusion (2). L'énergie nécessaire à la formation d'une paire de lacunes est telle que leur nombre est très faible à température ordinaire et devient grand à haute température. On peut considérer que leur concentration est donnée par une loi d'Arrhénius.

Une irradiation aux neutrons pourrait au contraire créer surtout des défauts de Frenkel, c'est à dire porter des atomes de lithium en position interstitielle, en laissant des lacunes de cations dans le réseau (3).

b) les défauts ponctuels du second type sont tous ceux dont l'existence est liée à la présence d'impuretés dans le cristal. Ce sont ceux auxquels nous nous intéressons au cours de cette étude. Leur description nécessite donc, en premier lieu,la connaissance des impuretés présentes. La difficulté vient de ce qu'une concentration trop faible pour être directement mesurée suffit à modifier beaucoup certaines propriétés du cristal.

Nous reviendrons sur la nature et la concentration des impuretés présentes dans les échantillons étudiés. Disons déjà que l'impureté principale dans le fluorure de lithium de fabrication industrielle est le magnésium qui se place sous forme d'ions Mg^{++} en substitution dans des sites normalement occupés par des atomes de lithium.

D'autre part, une partie de nos expériences a été faite sur des échantillons préparés par M. Benvéniste-Adam (4). Ceux-ci contiennent, à une concentration assez bien connue, une impureté cationique divalente volontairement introduite: magnésium, nickel, manganèse ou cobalt.

1-2- PRECIPITES ET CAVITES

Lorsque les défauts sont créés en très grande quantité par une forte irradiation ou par un dopage à un taux élevé, ils peuvent ne plus être isolés dans le réseau,mais groupés en gros défauts. Les moyens d'observation de ces défauts dépendent de leur taille.

Dans le fluorure de lithium des précipités de phases cristallisées ont pu être étudiés par diffraction des rayons X ou observation directe au microscope optique (5).

Des précipités et cavités de quelques dizaines d'Angströms peuvent être étudiés par la diffusion des rayons X et spécialement la diffusion aux petits angles (6).

L'existence des précipités est importante pour nous surtout dans la mesure où ces précipités constituent un réservoir susceptible de fournir ou d'absorber des défauts ponctuels.

1-3- DISLOCATIONS

Quelques échantillons de fluorure de lithium dont nous disposions, ont pu être étudiés par la méthode de Lang. (topographies aux rayons X) (7). On peut dire qu'ils contiennent toujours 10^3 à 10^6 dislocations par cm^2. Leur vecteur de Burgers est $\frac{a}{2} < 100 >$ comme dans tous les cristaux du type NaCl Les propriétés électriques ne sont pas directement liées à l'existence des dislocations mais leur présence joue un rôle important dans la formation, la disparition et la diffusion des défauts ponctuels.

2.- ETUDE DES DEFAUTS DIPOLAIRES PAR LA DISSIPATION ELECTRIQUE

Certains défauts ponctuels peuvent être chargés électriquement. Nous voulons dire par là qu'un site atomique du réseau possède un excès ou un défaut de charge électrique par rapport à celle qu'il aurait dans le cristal parfait.

Ainsi un ion Mg^{++} en substitution dans un site cationique sera considéré comme une charge positive alors qu'une lacune de cation se comporte comme une charge négative.

Un défaut chargé peut, s'il existe un processus de diffusion, se déplacer quand il est soumis à la force résultant de l'application d'un champ électrique et assurer ainsi le passage d'un courant électrique dans le cristal.

Si des défauts chargés sont groupés pour constituer un ensemble ne possédant globalement plus de charge mais ayant

par contre, un moment dipolaire, l'application d'un champ électrique crée une force tendant à orienter ce moment parallèlement au champ électrique. Le cristal acquiert donc, si un champ électrique constant a été établi, une polarisation dite polarisation dipolaire, ou polarisation d'orientation, qui ne s'établit pas instantanément.

Si le champ électrique est alternatif, le comportement du cristal dépend du rapport entre la période du champ appliqué et le temps nécessaire à l'établissement de la polarisation. Si ces deux temps sont du même ordre de grandeur, le phénomène de relaxation sera observable. La relaxation due à l'orientation des défauts ponctuels dipolaires intervient aux fréquences assez basses (environs 10 à 10^6 cycles par seconde entre 0 et 100ºC).

Nous avons étudié principalement un phénomène de relaxation lié à l'existence d'impuretés cationiques divalentes. Nous le décrirons, a priori, comme l'ensemble formé par un ion M^{++} en substitution dans un site cationique et une lacune de lithium dans un site cationique voisin. Ce défaut possède un moment dipolaire $\mu = e \times a\sqrt{2}$ si les deux sites concernés sont premiers voisins

e = charge de l'électron

a = distance cation-anion = 2,01 Å

Dans les cristaux irradiés aux neutrons, nous serons amenés à interprèter les phénomènes de relaxation par l'existence de défauts dipolaires non liés à l'existence d'impuretés.

3.- APERCU SUR LES AUTRES PROCESSUS DE POLARISATION

La polarisation d'un cristal ionique par orientation de défauts ponctuels dipolaires n'est pas le seul processus de polarisation possible. Nous voulons seulement situer par rapport à ce phénomène les autres types de polarisation par un champ électrique :

- la polarisation électronique due au déplacement des électrons par rapport aux noyaux.

- la polarisation atomique ou ionique due au déplacement des ions les uns par rapport aux autres. Celle-ci est particulièrement importante dans un solide ionique comme le fluorure de

lithium où il s'agit du déplacement de l'ensemble des cations par rapport à l'ensemble des anions. C'est à cause d'elle que la constante diélectrique statique est très supérieure au carré de l'indice de réfraction pour les fréquences optiques. Pour le fluorure de lithium $\varepsilon_{stat.} = 9,3$

Le temps nécessaire à l'établissement de la polarisation est de l'ordre de 10^{-15}s. à 10^{-16}s. pour la polarisation électronique, 10^{-13}s. pour la polarisation atomique. Dans les champs alternatifs de fréquences très inférieures que nous utilisons, ces deux processus de polarisation peuvent toujours être considérés comme instantanés.

Aux fréquences très basses, au contraire, interviennent d'autres processus de polarisation dont il est souvent difficile de trouver la cause précise (8-9). On pense le plus souvent pouvoir l'attribuer à la création de charges d'espace au voisinage de la surface du cristal ou au voisinage de dislocations à l'intérieur du cristal. Cette polarisation peut être importante et gêner beaucoup, aux très basses fréquences, l'étude de la polarisation par orientation des défauts ponctuels.

4.- TRAVAUX SUR LA RELAXATION DIELECTRIQUE DANS LE FLUORURE DE LITHIUM

La première observation d'un phénomène de relaxation diélectrique dans un halogénure alcalin a été faite en 1948 par Breckenridge sur le fluorure de lithium (10-11). Il attribue le domaine de relaxation observé à la réorientation du défaut dipolaire déjà décrit constitué par un atome de magnésium et une lacune de lithium.

Des expériences ont été faites ensuite par Y. Haven (1950) sur le chlorure de sodium (12-13).

Le phénomène de relaxation dans le fluorure de lithium a été précisé en 1956 par J.S. Dryden (14), dont le groupe a surtout, dans les années suivantes, étudié des lames de chlorure de sodium et de chlorure de potassium contenant diverses impuretés métalliques divalentes (15). Une étude systématique en fonction de la nature de l'impureté a été faite par R. Dreyfus dans le chlorure de sodium (16).

Plus récemment le groupe de J.S. Dryden a entrepris sur le chlorure de sodium et le chlorure de potassium l'étude de l'association des défauts dipolaires en groupements non dipolaires que nous avons aussi entreprise sur le fluorure de lithium (17-18).

CHAPITRE II

MECANISMES DE RELAXATION DANS LES DIELECTRIQUES

1.- ASPECT MACROSCOPIQUE DU PHENOMENE DE RELAXATION

Lorsqu'un diélectrique polarisable, ou contenant des groupements dipolaires, est placé dans un champ électrique statique depuis un temps assez long, le vecteur polarisation $\vec{P}$ est proportionnel au champ électrique dans le diélectrique, sauf si le champ est extrêmement élevé, ou s'il s'agit d'une substance ferroélectrique.

Cela peut s'exprimer en introduisant le vecteur déplacement électrique $\vec{D}$ par les relations $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E}$ ou $\vec{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \vec{E}$. Les vecteurs $\vec{D}$, $\vec{E}$ et $\vec{P}$ sont colinéaires quelle que soit la direction de $\vec{E}$ si le diélectrique est isotrope. ε est la constante diélectrique qui est, dans ce cas, un scalaire décrivant complètement le comportement du diélectrique dans un champ électrique statique.

Pourtant, la création de la polarisation dans le diélectrique lors de l'établissement d'un champ électrique constant ainsi que le retour à la configuration d'équilibre après interruption de ce champ, ne sont pas des phénomènes instantanés. Si on établit un champ $\vec{E}$ constant, la polarisation $\vec{P}$ dépend donc du temps et est donnée par une équation de relaxation $|\vec{P}| = f(t)$.

Si le champ $\vec{E}$, établi dans le diélectrique, est variable au cours du temps, on décrit la polarisation P (t) en admettant la validité d'un principe de superposition reposant sur la linéarité de la relation entre $\vec{P}$ et $\vec{E}$ (19).

On a alors à l'instant t :

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) \vec{E}(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{t} \vec{E}(u) \, \alpha (t - u) \, du$$

où $\alpha(t)$ se nomme fonction de décroissance.

ε_∞ est la constante diélectrique dans un champ électrique de fréquence très grande par rapport à celle à laquelle varie le champ E. Le terme $\varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) \vec{E}(t)$ exprime donc qu'une partie de la polarisation, essentiellement les polarisations ioniques et électroniques, est considérée comme établie instantanément.

Dans ces conditions, on montre que, si le champ $\vec{E}$ varie sinusoïdalement, ($\vec{E} = \vec{E}_0 \, e^{i\omega t}$), la polarisation $\vec{P}$ varie, au bout d'un certain temps, à la même fréquence que le champ électrique $\vec{E}$, mais avec un déphasage par rapport à lui. On exprime ce phénomène en considérant le déphasage, non entre $\vec{P}$ et $\vec{E}$, mais entre $\vec{D}$ et $\vec{E}$: $\vec{E} = \vec{E}_0 \, e^{i\omega t}$ $\quad$ $\vec{D} = \vec{D}_0 \, e^{i(\omega t - \delta)}$

δ est appelé angle de perte.

On peut écrire encore dans ce cas, entre $\vec{D}$ et $\vec{E}$, une relation $\vec{D} = \varepsilon_0 \, \varepsilon \, \vec{E}$ où ε est alors un nombre complexe défini par $\varepsilon = \left| \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \right| e^{-i\delta}$. Le diélectrique est décrit par une constante diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon' - i \, \varepsilon''$. Le nombre $\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ est appelé facteur de dissipation. Les deux quantités ε' et ε'' sont, a priori, fonction de la fréquence ω et ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. Elles sont toutes les deux liées à la fonction de décroissance par la relation :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \alpha(x) \, e^{i\omega x} \, dx$$

Puisque $\vec{D}$ et $\vec{E}$ ne sont pas en phase, une certaine puissance W est dissipée dans le diélectrique, dont l'expression s'obtient de la manière suivante :

$$W = \mathcal{R}e \left[\frac{1}{T} \int_0^T \vec{E} . \frac{d\vec{D}}{dt} \, dt \right]$$

$$= \mathcal{R}e\left[\frac{1}{T}\int_0^T i\omega\ (\varepsilon' - i\,\varepsilon'')\ \varepsilon_o\ E_o^2\ e^{2i\omega t - i\delta}\ dt\right]$$

W représente la variation de l'énergie du champ électrique emmagasinée dans le diélectrique. On voit qu'il y a dissipation d'énergie et sa valeur absolue, pour un temps T grand devant la période du champ, est :

$$W = \frac{1}{2}\,\omega\,\varepsilon''\,\varepsilon_o\,E_o^2$$

Les différents aspects, liés, de ce phénomène, justifient les expressions qui servent à le nommer : relaxation diélectrique pour exprimer l'existence d'un retard à l'établissement de la polarisation, dispersion diélectrique puisque la constante diélectrique est une fonction de la fréquence du champ appliqué ou dissipation électrique en mettant l'accent sur l'énergie dissipée qui est proportionnelle à ε''.

2.- EQUATION DE RELAXATION MACROSCOPIQUE ET RELATIONS DE DEBYE

Le point de départ de notre étude est donc la description de la manière dont la polarisation $\vec{P}$ se crée lorsqu' un champ $\vec{E}$ constant est établi brusquement. Nous appelons P_S la valeur atteinte par cette polarisation au bout d'un temps très long.

Il importe ici de distinguer entre les phénomènes de relaxation dont font partie les problèmes qui nous concernent (polarisation par orientation de dipoles disséminés dans le cristal) et les phénomènes de résonance auxquels appartiennent, par exemple, la polarisation atomique et la polarisation électronique d'un diélectrique.

Dans le premier cas, il s'agit de dipôles ayant plusieurs positions d'équilibre possibles, séparées par des barrières de potentiel. Si la répartition de ces dipôles a été perturbée, le retour à la configuration d'équilibre est décrit par une équation de relaxation. Nous montrerons au paragraphe 3, que la forme le plus simple qu'on puisse lui donner exprime que la vitesse de retour à l'équilibre est proportionnelle à l'écart par rapport à l'équilibre, c'est à dire :

$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau} \ (P_S - P\ )$ où τ s'appelle le temps de relaxation

En ce qui concerne la résonance, le cas le plus simple est celui de charges liées élastiquement à une position d'équilibre. Elles sont soumises à une force de rappel proportionnelle à leur écart par rapport à la position d'équilibre et, si elles en sont écartées, elles font des oscillations amorties autour de cette position. En considérant les électrons entourant un atome comme des oscillateurs harmoniques, on voit que la polarisation électronique est un phénomène typique de résonance. La polarisation ionique appartient aussi à cette catégorie de phénomènes.

Reprenons le cas de la relaxation. La loi donnée $\frac{d\vec{P}}{dt} = \frac{1}{\tau} \ (\vec{P_S} - \vec{P}\ )$ conduit à une loi exponentielle pour $\vec{P}$:

$\vec{P} = \vec{P_S} \ (\ 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \ )$, ce qui correspond à une fonction de décroissance $\alpha(t) = \alpha(0) \ e^{-\frac{t}{\tau}}$

Nous pouvons prendre la dérivée de l'équation intégrale :

$$P(t) = \varepsilon_0 \ (\ \varepsilon_\infty - 1 \ ) \ E \ (t) + \varepsilon_0 \int_0^t E(u) \ \alpha(t-u) \ du$$

ce qui donne :

$$\frac{dP(t)}{dt} = \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) \frac{dE(t)}{dt} + \varepsilon_0 E(t) \alpha(0) - \frac{1}{\tau} \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{t} E(u) \alpha(t-u) \, du$$

En faisant la somme de ces deux équations, on aboutit à l'équation différentielle :

$$\tau \frac{d}{dt} \left[P - \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) E \right] + P - \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) E = \tau \varepsilon_0 \alpha(0) E$$

A l'équilibre, dans un champ constant, $P = \varepsilon_0 (\varepsilon_s - 1)$ et par conséquent $\tau \ \alpha(0) = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ qui donne pour la fonction de décroissance : $\alpha(t) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau} \ e^{-\frac{t}{\tau}}$

Finalement le comportement du diélectrique dans le

champ alternatif est régi par l'équation :

$$\tau \frac{d}{dt}\left[P - \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) E \right] + P - \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) E = \varepsilon_0 (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) E$$

Si le champ électrique est sinusoïdal, on peut décrire le phénomène à l'aide de la constante diélectrique complexe déjà introduite, qui dépend donc de la fréquence du champ appliqué :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\,\varepsilon''(\omega)$$

La solution est alors :

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

c'est-à-dire

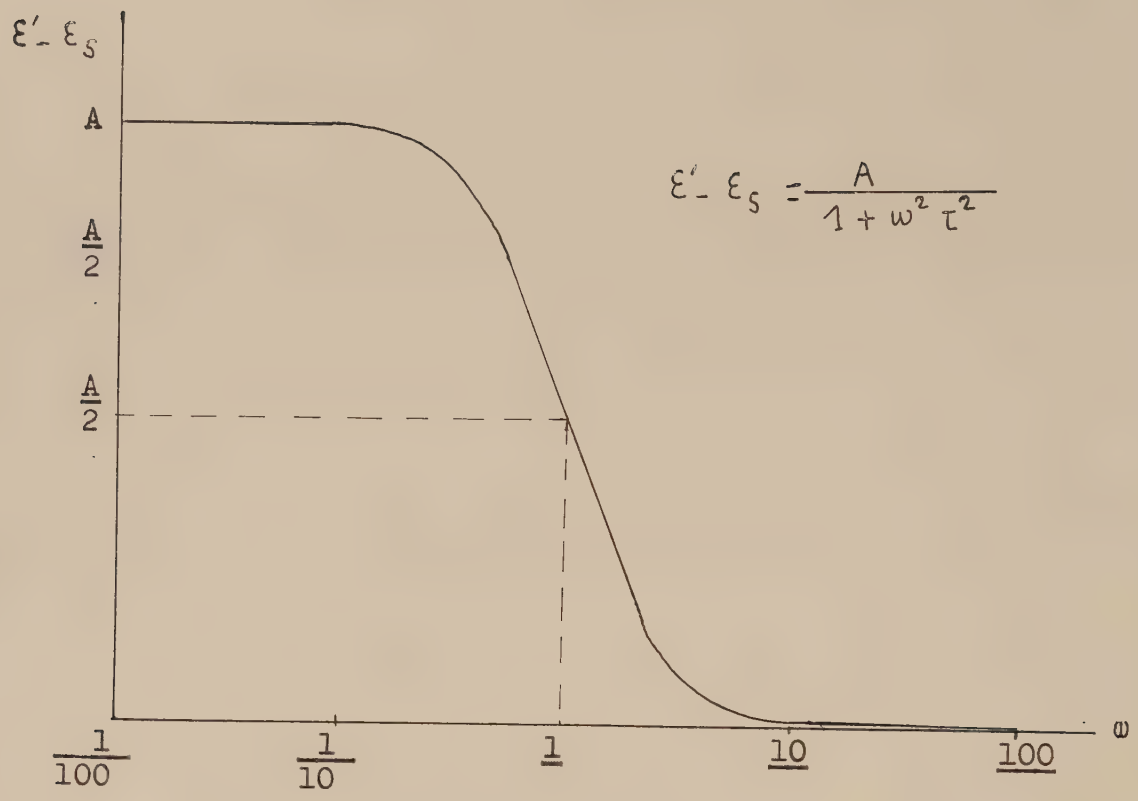
$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

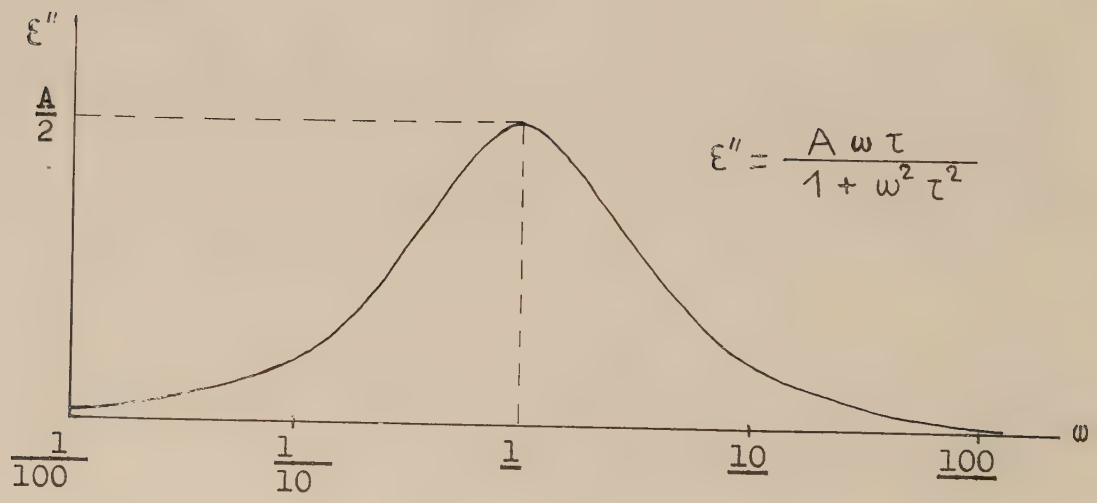
$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\,\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Ces deux relations sont appelées relations de Debye.

On représente généralement les variations de ε'' en utilisant en abscisse une échelle logarithmique. La courbe est alors symétrique autour du maximum obtenu pour $\omega = 1/\tau$. On peut voir que, si l'échelle des ordonnées est fixée, la forme de la courbe est parfaitement déterminée quelle que soit la valeur de τ : seule l'abscisse de son maximum dépend de τ. Il est donc très simple de vérifier si un résultat expérimental satisfait à l'équation de Debye. Les courbes représentatives de ε' et ε'' en fonction du logarithme de ω sont portées sur la figure ci-après.

On peut éliminer la fréquence du champ appliqué et exprimer la relation entre ε' et ε''. Cela conduit à l' équation d'un demi cercle centré sur l'axe des ε' dans le plan (ε', ε''). Cette représentation, souvent utilisée, est désignée sous le nom de diagramme de Cole-Cole (20).


ε' - ε_s
A
A/2
A/2
ε' - ε_s = A / (1 + ω² τ²)
1/100
1/10
1
10
100
ω


ε''
A/2
ε'' = A ω τ / (1 + ω² τ²)
1/100
1/10
1
10
100
ω

3.- RELATIONS ENTRE LE PHENOMENE MACROSCOPIQUE DE RELAXATION ET LE MECANISME ATOMIQUE

Cette question soulève le problème général du champ "interne". On se place dans un diélectrique où le champ électrique $\vec{E}$ et la polarisation $\vec{P}$ sont liés par une équation de relaxation avec un temps de relaxation macroscopique τ qu'on appellera ici τ_{mac}. Ce champ électrique $\vec{E}$ qui est défini dans le diélectrique par les équations macroscopiques du champ est en réalité une valeur moyenne du champ électrique dans le diélectrique. En fait ce n'est pas ce champ $\vec{E}$ qui agit sur un dipôle ; c'est le champ effectif $\vec{E}_{eff}$. Si on connaît le mécanisme atomique de polarisation on peut prévoir une équation de relaxation microscopique, pour l'établissement de la polarisation. Celle-ci fait intervenir un temps de relaxation $\tau_{mic.}$.

On pourra relier $\tau_{mac.}$ et $\tau_{mic.}$ par une expression faisant intervenir le rapport $\frac{E_{eff}}{E}$. L'expérience fournit $\tau_{mac.}$ et nous voulons connaître $\tau_{mic.}$ pour en tirer des conclusions sur le mécanisme atomique. Le point important pour nous est que ces deux temps diffèrent très peu l'un de l'autre dès qu'est faite une hypothèse qui sera a priori légitime dans notre cas:nous admettons qu'il s'agit de dipôles suffisamment éloignés les uns des autres pour qu'on puisse négliger toute interaction entre eux. Cette supposition n'est d'ailleurs pas totalement justifiée car nous serons obligés d'admettre des phénomènes de groupement des défauts dipolaires entre eux, ce qui est difficile à imaginer s'ils n'interagissent pas.

Nous allons montrer que les divers choix qui peuvent être faits pour la valeur de E_{eff} nous conduisent bien à confondre $\tau_{mic.}$ et $\tau_{mac.}$. Debye utilise l'équation du champ effectif de Lorentz qui conduit à une proportionnalité de $\tau_{mac.}$ et $\tau_{mic.}$: si la constante diélectrique obéit à une équation de Debye avec temps de relaxation unique, le processus atomique peut alors être décrit par une équation du même type, correspondant à un établissement exponentiel de la configuration d' équilibre. La

relation entre $\tau_{mac.}$ et $\tau_{mic.}$ s'écrit : $\tau_{mac} = \frac{\varepsilon_o + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \tau_{mic}$ Ce résultat suppose que les dipôles soient indépendants et Cole est conduit à une expression :

$$\tau_{mac.} = (1-A) \frac{\varepsilon_o + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \tau_{mic}$$

en tenant compte d'interactions dipolaires (21).

L'utilisation du champ effectif de Onsager pour les problèmes de polarisation dépendant du temps a été faite par différents auteurs, mais n'est pas très satisfaisante:cela ne conduit pas à une équation de Debye pour $\tau_{mac.}$ même si on fait l'hypothèse d'une équation de Debye pour le processus atomique de relaxation.

Une modification de ce calcul, réalisée par Powles (22) rétablit la relation linéaire entre $\tau_{mac.}$ et $\tau_{mic.}$:

$$\tau_{mac} = \frac{3\,\varepsilon_o}{2\,\varepsilon_o + \varepsilon_\infty} \tau_{mic}$$

mais sans faire reposer cette modification sur une théorie moléculaire précise.

Une théorie satisfaisante doit s'appuyer sur la définition d'un équilibre en mécanique statistique. Glarum (23))a ainsi utilisé la théorie statistique des processus irréversibles de Kubo (24) au cas de dipôles permanents, sans tenir compte de la polarisation induite.R.H. Cole a repris récemment ce calcul en la faisant intervenir (25).

Si on néglige les interactions, les différentes théories conduisent toutes à un rapport :

$\frac{\tau_{mac.}}{\tau_{mic.}}$ voisin de 1 (on peut dire $0{,}8 < \frac{\tau_{mac.}}{\tau_{mic.}} < 1{,}3$).

Par conséquent on pourra assimiler le temps $\tau_{mac.}$ expérimental au temps $\tau_{mic.}$ intervenant dans les mécanismes atomiques. Les phénomènes macroscopiques observés satisfaisant bien à des relations de Debye, nous serons amenés à les relier à des mécanismes atomiques conduisant aussi à des relations de Debye entre grandeurs microscopiques.

4.- MECANISMES ATOMIQUES DE RELAXATION

Ce qui vient d'être dit amène donc à envisager un mécanisme de polarisation par orientation de dipôles qui conduise à une équation de relaxation exponentielle et qui pourrait donc permettre l'interprétation des faits expérimentaux.

Fröhlich (19) a fait le calcul pour un cas particulièrement simple : un milieu qui contient des particules chargées ayant deux positions d'équilibre A et B. Ce cas est identique à celui de dipôles qui pourraient seulement être parallèles ou antiparallèles au champ appliqué.

Nous allons poser les conditions de validité de ce calcul ; elles seront les mêmes dans le cas directement lié à nos expériences, que nous décrirons ensuite :

- pour passer d'une position d'équilibre à l'autre, la particule chargée doit franchir une barrière de potentiel.

- ces deux positions sont équivalentes en l'absence de champ électrique, c'est-à-dire que la particule a la même énergie dans l'une ou l'autre. Dans un milieu contenant un grand nombre de particules, l'occupation des deux positions est donc la même.

- chaque particule oscille autour d'une position d'équilibre avec l'énergie kT et l'énergie nécessaire au saut d'une position à l'autre est $W \gg kT$.

On suppose que le nombre de particules pouvant franchir la barrière de potentiel est proportionnel à $e^{-\frac{W}{kT}}$. En appelant ω_{AB} et ω_{BA} les probabilités de transition de A vers B et de B vers A, par unité de temps, on obtient:

$$\omega_{AB} = \omega_{BA} = \omega_o \, e^{-\frac{W}{kT}} \quad \text{où } \frac{\omega_o}{2\pi} \text{ représente la}$$

fréquence d'oscillation dans chaque puits de potentiel.

On étudie ensuite le système lorsqu'un champ électrique $\vec{E}$ a été appliqué : les énergies potentielles des particules ne sont plus les mêmes pour l'une ou l'autre des deux po-

sitions : elles diffèrent de $e\,\vec{d}.\,\vec{E}$ si $\vec{d}$ est le vecteur joignant les deux positions d'équilibre et e la charge de chaque particule. Les probabilités de saut ω_{AB} et ω_{BA} sont donc devenues différentes :

$$\omega_{AB} - \omega_{BA} = e^{\frac{e\,\vec{d}.\,\vec{E}}{kT}}$$

On peut à partir de cela calculer, si le champ électrique a été établi à l'instant t = 0, quel est le nombre de particules dans les positions A et B à l'instant t. On en déduit directement l'expression de la polarisation du milieu. Ecrivons donc que le nombre de sauts de A vers B par exemple est proportionnel au nombre de particules dans la position A et à la probabilité de saut de A vers B.

$$\frac{dN_A}{dt} = - N_A\,\omega_{AB} + N_B\,\omega_{BA}$$

$$\frac{dN_B}{dt} = - N_B\,\omega_{BA} + N_A\,\omega_{AB}$$

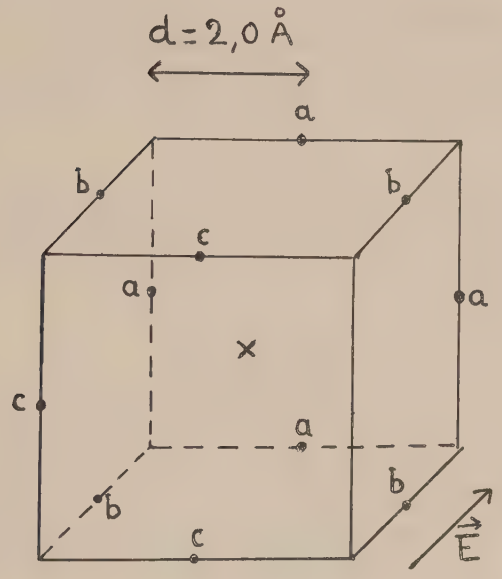
avec $N_A + N_B = N$. N est le nombre total de particules.
Ces deux équations conduisent à la relation :

$$N_B - N_A = \frac{N}{2}\,\frac{e(\vec{d}.\,\vec{E})}{kT}\left(1 - e^{-2\omega_{BA}t}\right)$$

La polarisation induite tend donc vers sa valeur d'équilibre dans le champ électrique $\vec{E}$, exponentiellement, ce qui conduit bien en champ alternatif à un phénomène obéissant à des relations de Debye.

Lidiard (2) a appliqué cette méthode au cas de l'orientation, dans un réseau du type chlorure de sodium, du défaut dipolaire dont nous serons amenés à supposer l'existence dans le fluorure de lithium : le dipôle constitué par l'association d'un cation divalent M^{++} et d'une lacune cationique $\boxed{Li^+}$, en positions de premiers voisins. Nous noterons ce défaut $M^{++}\,\boxed{Li^+}$. Ce calcul repose sur les mêmes hypothèses que celui de Fröhlich.

Considérons une maille dont le centre est occupé par l'ion M^{++}. Un des douze sites cationiques voisins est occupé par la lacune. En l'absence de champ, ces douze sites sont équivalents et il y a une probabilité ω_1 de saut de la lacune de l'un de ces douze sites à un autre. D'autre part l'échange direct de l'ion M^{++} avec la lacune est possible et a la probabilité ω_2 .



× : ions M^{++}

• : sites possibles pour la lacune cationique

Si un champ $\vec{E}$ est établi, suivant une direction [100] les douze positions se divisent en trois catégories, notées a, b et c sur la figure ci-dessus. L'énergie potentielle de la lacune a varié de + e d E dans les positions a, o dans les positions b et - e d E dans les positions C. On pourra écrire le système d'équations régissant les nombres de sauts entre les différents types de sites en utilisant le fait, posé en hypothèse, que les variations d'énergie potentielle dues à la présence du champ sont très inférieures aux barrières de potentiel entre sites.

Nous ne reproduirons pas ici ce calcul que nous ferons complètement dans un cas un peu différent au chapitre VIII.

Il aboutit à l'expression de la polarisation $\vec{P}(t)$ quand un champ électrique sinusoïdal $\vec{E} = \vec{E}_o\, e^{i\omega t}$ a été établi :

$$\vec{P} = \frac{2\, d^2\, e^2\, N\, \vec{E}_o\, e^{i\omega t}}{3\, kT \left[1 + \frac{i\omega}{2(\omega_1+\omega_2)}\right]}$$

où N est le nombre de dipôles considérés par unité de volume.

On peut introduire un temps de relaxation $\tau = \frac{1}{2(\omega_1+\omega_2)}$ et déduire de l'expression de la polarisation les valeurs de ε' et ε'' en écrivant :

$$\vec{P} = \varepsilon_o(\varepsilon - \varepsilon_\infty)\vec{E} = \varepsilon_o(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)\vec{E} - i\,\varepsilon_o\,\varepsilon''\vec{E}$$

On aboutit à des relations de Debye

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = \frac{2d^2\, e^2\, N}{3\,\varepsilon_o KT} \quad \frac{1}{1+\omega^2\tau^2} \qquad \varepsilon'' = \frac{2d^2\, e^2\, N}{3\,\varepsilon_o KT} \quad \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$$

L'intérêt de ces relations est de relier les grandeurs macroscopiques mesurables ε' et ε'' à la concentration N à laquelle se trouve le défaut dipolaire dans l'échantillon, si on fait l'hypothèse donnée sur la constitution du défaut.

Nous n'entrerons pas ici dans l'analyse de ces relations, ni les confrontations possibles avec les expériences; nous traiterons ce point après avoir rendu compte des faits expérimentaux.

5.- MULTIPLICITE DES TEMPS DE RELAXATION

Nous devons encore distinguer les aspects, macroscopique et atomique, de ce problème.

5-1- ASPECT MACROSCOPIQUE

De nombreux expérimentateurs ont décomposé les courbes expérimentales en une superposition de courbes satisfaisant chacune à une relation de Debye avec des temps de relaxation τ différents.

Cela s'écrira $$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \sum_j \frac{a_j}{1 + i\omega\tau_j}$$

ou en faisant intervenir une distribution continue de temps de relaxation $K(\tau)$ (22) :

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{K(\tau)\, d\tau}{1 + i\omega\tau} \quad \text{avec} \quad \int_0^\infty K(\tau)\, d\tau = 1$$

Cole et Cole (20) ont analysé certaines expériences en proposant des expressions de la forme suivante :

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \qquad \text{avec} \quad 0 < \alpha < 1$$

qui représentent bien l'aspect observé. Cela correspond à une courbe encore symétrique pour $\varepsilon'' = f(\text{Log } \omega)$ et à un arc de cercle dans la représentation de Cole-Cole.

5-2- ASPECT ATOMIQUE

La question importante est évidemment de savoir si une distribution de temps de relaxation mesurés peut être expliquée par un mécanisme atomique. Dans les théories les plus simples reliant les temps de relaxation macroscopique et microscopique, et a fortiori si on peut confondre ces deux grandeurs, il faut que le mécanisme atomique conduise à la même distribution des temps de relaxation microscopiques que celle qui a été observée pour les temps de relaxation macroscopiques (25). Mais dès que l'on fait une distinction plus fondamentale entre les valeurs de τ_{mac} et τ_{mic}, on peut montrer que la forme de la distribution qu'il faut associer à τ_{mic} pour rendre compte d'une distribution asymétrique donnée de τ_{mac}, est très différente de celle-ci.

Dans le cas qui nous concerne principalement, du défaut dipolaire M^{++} $\boxed{Li^+}$, le problème de la multiplicité éventuelle des temps de relaxation a été introduit par Breckenridge (10-11)

qui supposa pour justifier l'observation d'une courbe $\varepsilon'' = f(\omega)$ plus large qu'une courbe de Debye, l'existence des deux types de sauts, de probabilités différentes ω_1 et ω_2, pour la lacune de lithium : les deux éléments du dipôle restant en position de premiers voisins, la lacune peut échanger sa position avec celle d'un ion Li^+ ou, directement avec celle de l'ion M^{++} et ces deux mécanismes conduiraient à deux temps de relaxation distincts. Le calcul fait plus tard par Lidiard a montré que malgré l'introduction de probabilités différentes pour ces deux types de saut, le mécanisme conduit à une équation de relaxation du type "Debye", avec un temps de relaxation unique :

$$\tau = \frac{1}{2(\omega_1+\omega_2)}$$

Ce calcul repose sur la supposition suivante : lorsque l'ion M^{++} et la lacune cationique sont premiers voisins, on les considère comme associés et constituant un dipôle rigide sur lequel un champ électrique a une action d'orientation, alors qu'on les considère comme complètement indépendants dès qu'ils sont plus éloignés l'un de l'autre.

L'énergie de liaison entre les deux charges électriques constituant le dipôle étant essentiellement électrostatique il semble plus satisfaisant de considérer qu'il s'agit encore d'un dipôle et non de deux défauts chargés indépendants lorsque l'ion M^{++} et la lacune sont seconds voisins, éventuellement troisièmes voisins. L'existence de plusieurs temps de relaxation peut apparaître dans ces conditions.

Considérons d'abord le cas où l'ion M^{++} et la lacune sont seconds voisins. Si on suppose encore l'ion M^{++} fixe, aucun saut direct n'est possible pour la lacune d'une position de second voisin à une autre parce que deux sites cationiques, tous les deux seconds voisins du site central, sont séparés par un site anionique. Le saut se fera donc par passage à une position de premier voisin, passage se faisant avec une probabilité ω_4, et retour en second voisin avec une probabilité distincte ω_3. On peut alors faire intervenir les quatre probabilités de saut ω_1, ω_2, ω_3 et ω_4 pour calculer la polarisation en champ sinusoïdal (27). Cela aboutit pour ε'' à une expression qui diffère très peu d'une relation de Debye, quelles que soient les hypothèses faites

sur les valeurs respectives des probabilités ω_1, ω_2, ω_3 et ω_4.

ε'' sera représenté par une courbe à maximum unique légèrement élargie vers les hautes fréquences par rapport à une courbe de Debye. La considération des mécanismes par seconds voisins n'introduit pas de temps de relaxation propre ; par contre si ce mécanisme est prépondérant cela peut modifier assez notablement la fréquence du maximum de la courbe de relaxation et le facteur reliant la valeur maximum de ε'' à la concentration des défauts dipolaires. Donnons simplement le sens de ces variations:

-à une valeur mesurée de ε'', est associée une concentration en dipôles N plus faible que s'ils étaient tous en premiers voisins

- le phénomène se déplace vers les hautes fréquences. Cela indique que la concentration en défauts dipolaires que nous pouvons déduire d'un calcul, fait pour un mécanisme par premiers voisins seulement, peut être supérieur au nombre réel de défauts dipolaires si la proportion de dipôles en seconds voisins est importante.

L'écart, prévu par la théorie, à une courbe du "type Debye", si le mécanisme par seconds voisins joue un grand rôle, et l'écart observé expérimentalement étant tous les deux très faibles, nous ne disposons d'aucun critère pour attribuer ou non de l'importance à un mécanisme de ce type.

On pourra voir apparaître un second temps de relaxation en faisant intervenir des dipôles où l'ion M^{++} et la lacune cationique sont troisièmes voisins : les sauts directs de la lacune entre positions de troisièmes voisins par rapport à l'ion M^{++} sont possibles et ce mécanisme donne lieu à un autre phénomène de relaxation de Debye. L'hypothèse d'un tel mécanisme a été envisagée par Haven lorsqu'après les expériences un peu incertaines de Breckenridge sur le fluorure de lithium, il a observé, dans le chlorure de sodium, un phénomène de relaxation représenté par une courbe environ 1,5 fois plus large qu'une courbe de Debye. (C'est l'élargissement maximum qui peut être atteint sans avoir deux maxima distincts si les deux courbes de Debye ont la même hauteur.)

La considération de dipôles dont les éléments seraient encore plus éloignés l'un de l'autre semble douteuse, l'énergie de liaison devenant alors certainement très faible. En tout cas, nous pouvons dire que le phénomène de relaxation observé dans le fluorure de lithium non irradié est trop proche d'un phénomène de Debye pour que des mécanismes de ces derniers types puissent y jouer un rôle important.

CHAPITRE III

DESCRIPTION DES EXPERIENCES

1.- PRINCIPE DE L'ETUDE EXPERIMENTALE DU PHENOMENE DE RELAXATION

Une lame du diélectrique est placée entre les deux plateaux d'un condensateur, et une différence de potentiel sinusoïdale est appliquée entre les électrodes.

Si la polarisation s'établit instantanément dans le diélectrique, la différence de potentiel V entre les électrodes et la charge Q portée par chacune d'elles sont en phase, c'est-à-dire que, si on appelle I le courant dans le circuit extérieur et si le diélectrique peut être considéré comme présentant une résistance infinie en courant continu, V et I sont en quadrature.

S'il y a un phénomène de relaxation, le déphasage entre le déplacement électrique $|\vec{D}| = \frac{Q}{S}$ et le champ $|\vec{E}| = \frac{V}{d}$ se traduit par un déphasage entre V et Q : la différence de potentiel V et le courant I ne sont plus en quadrature. En notation complexe, cela revient à dire que le condensateur formé par la lame de diélectrique ne se comporte pas comme une impédance purement imaginaire $\frac{1}{jC\omega}$ mais comme une impédance $Z = A + j\,B$

$\left|\frac{A}{B}\right| = \text{tg}\,\delta$ est le facteur de dissipation; on voit bien que le terme A correspond à une perte d'énergie dans le diélectrique puisqu'il donne un terme réel dans le produit VI.

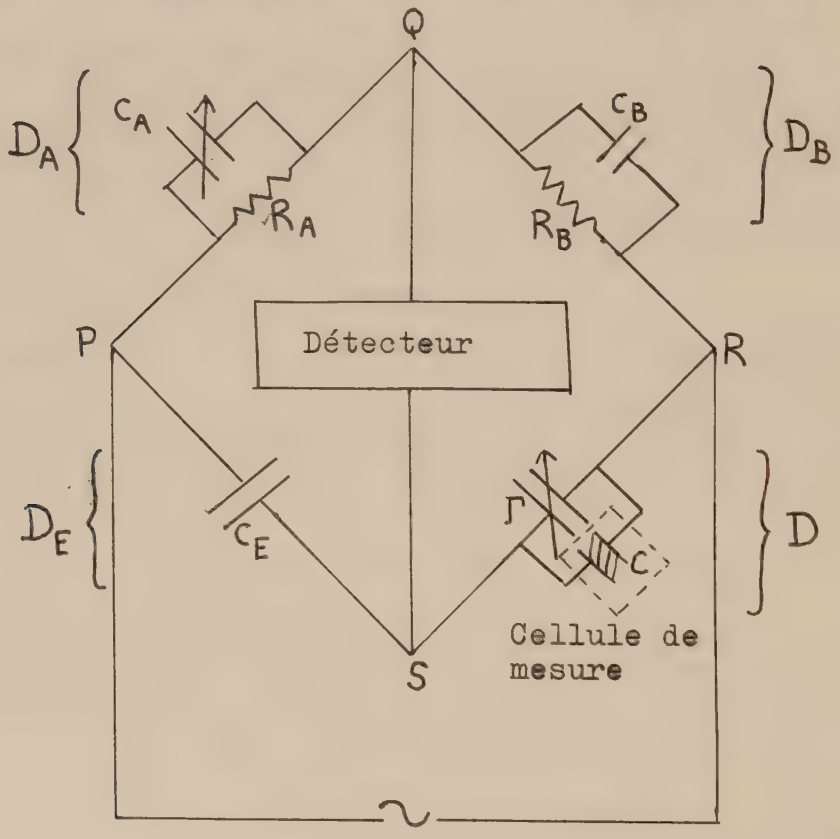
Pratiquement, on mesurera les deux termes A et B de l'impédance avec un pont de mesure du type pont de Schering. Le condensateur contenant le diélectrique est dans une branche du pont. Les autres branches sont constituées par des ensembles de capacités et de résistances. Le pont est alimenté en courant alternatif sinusoïdal. L'équation générale d'équilibre $Z_1Z_2=Z_3Z_4$ donne deux relations permettant la mesure de la partie résistive et de la partie réactive de l'impédance du diélectrique à la

fréquence d'alimentation du pont.

2.- DESCRIPTION DU PONT DE SCHERING

Nous utilisons un appareillage fabriqué par la Général Radio Company (type 1610 A). Une tension alternative est appliquée sur une des diagonales du pont ; sa fréquence peut être choisie entre 50 cycles par seconde et 100 Kcycle/s. Sur l'autre diagonale du pont, se trouve un détecteur à amplificateur sélectif pour onze fréquences comprises entre 50 c/s et 100 Kc/s.

Les capacités C_A et Γ sont réglables et permettent de réaliser l'équilibre du pont décrit sur la figure ci-dessous.



Les mesures sont faites par une méthode de substitution: la branche PS contient une capacité étalon C_E et la cellule qui contient la lame de fluorure de lithium est placée en parallèle sur la capacité règlable dans la branche RS du pont. Les capacités des câbles qui relient la capacité étalon et la cellule de mesure

au pont sont comprises dans C_E et C.

Si le facteur de dissipation tg δ = D de la branche contenant la cellule est petit, ce qui est toujours le cas pour nos mesures, la première condition d'équilibre s'écrit :

$$C + \Gamma = C_E \left(\frac{R_A}{R_B}\right).$$ On prendra toujours $R_A = R_B$.

Appelons D_A, D_B, D_E et D les facteurs de perte des branches PQ, QR, PS et RS. Les branches PQ et QR étant composées de capacités C_A et C_B, supposées sans pertes, et de résistances R_A et R_B en parallèle, on a :

$$D_A = \frac{1}{R_A C_A \omega} \quad \text{et} \quad D_B = \frac{1}{R_B C_B \omega}$$

La seconde équation d'équilibre s'écrit : $D + D_B = D_A + D_E$. On lit directement la valeur de D_A assurant l'équilibre.

On réalise toujours deux équilibres successifs du pont, avec et sans l'échantillon dans la cellule. Soient Γ et Γ_o les capacités lues au cours de ces deux mesures, D_A et D_{OA} les valeurs correspondantes du facteur de pertes. L'ensemble formé par les armatures du condensateur et son contenu (diélectrique, air ou vide) apparaît comme un condensateur en parallèle par rapport à la capacité propre de la cellule et du câble qui la relie au pont.

La première relation d'équilibre du pont écrite pour chacune des mesures donne :

$$\begin{aligned} C_{cel} + C + \Gamma &= C_E \\ C_{cel} + C_o + \Gamma_o &= C_E \end{aligned} \quad \text{soit } C - C_o = \Gamma_o - \Gamma = \Delta C \text{ en appelant}$$

C_{cel} la capacité propre de la cellule et du câble, C et C_o les capacités du condensateur avec et sans la lame diélectrique.

De même si les pertes diélectriques de la cellule vide et du câble sont petites :

$$D + D_B = D_A + D_E$$

et $$D_O + D_B = D_{OA} + D_E$$

soit $D - D_O = D_A - D_{OA} = \Delta D$.

Il reste à relier ΔC et ΔD aux grandeurs cherchées, c'est-à-dire à la capacité et au facteur de perte de la lame de fluorure de lithium. Si dans les deux mesures, avec et sans la lame, les électrodes ont gardé le même écartement et si on néglige les effets de bord, ΔC est égal à la capacité de la lame diélectrique à condition que son facteur de perte soit petit.

Dans ce cas aussi, on peut déduire le facteur de pertes des valeurs mesurées par la relation :

$$\operatorname{tg} \delta = C_E \frac{\Delta D}{\Delta C}$$

puisque C_E est égal à la capacité totale C + [illegible] de la branche contenant la cellule, à chaque équilibre du pont.

Les pertes diélectriques des lames de fluorure de lithium sont toujours assez petites (ΔD de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3}) pour qu'on puisse utiliser les relations précédentes. Au contraire, lorsque les pertes diélectriques sont grandes, la capacité mesurée ne donne pas exactement la valeur de la capacité. La relation entre la valeur lue et la valeur cherchée dépend alors de l'hypothèse que l'on fait sur le schéma électrique équivalent au diélectrique. Si, par exemple, on choisit la représentation de la lame par une capacité et une résistance en parallèle, C_P et R_P, celles-ci sont reliées aux résultats des mesures par les relations :

$$C_P = \frac{\Delta C}{1+\Delta D^2} \qquad R_P = \frac{1+\Delta D^2}{\omega(\Delta D)(\Delta C)}$$

On voit que ces expressions se ramènent aux précédentes si on peut négliger ΔD par rapport à 1.

3.- DESCRIPTION DE LA CELLULE DE MESURE

Les deux cellules de mesure utilisées (fig.1) sont presque identiques à celle qui avait été conçue par Ducros (29). Les échantillons sont des lames monocristallines de clivage

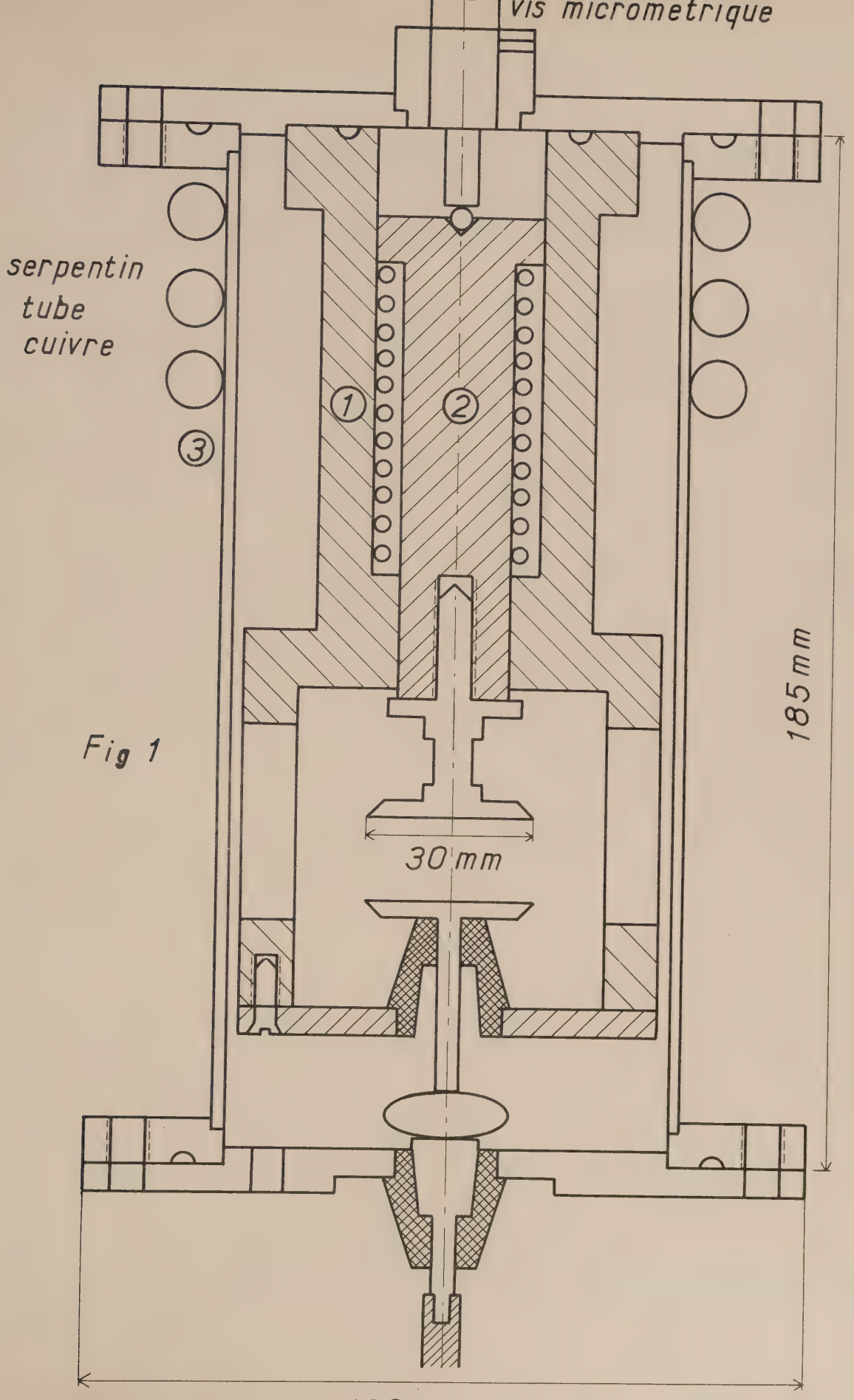

vis micrométrique
serpentin
tube
cuivre
1
2
3
185 mm
30 mm
130 mm

Fig 1

dont la surface est d'environ 1 cm^2 et l'épaisseur comprise entre 0,1 et 1 millimètre. La lame est posée sur l'électrode inférieure, isolée. Une vis micrométrique permet d'amener l'électrode supérieure, reliée à la masse de la cellule, au contact de l'échantillon.

La cellule est étanche et permet les mesures sous un vide primaire (10^{-2} mm Hg). Nous verrons, en décrivant les expériences, que nous avons été conduits à faire les expériences, suivant les cas, sous vide ou à l'air. En général, pour un cristal dans un état normal et dès que la température est supérieure à 40º environ, les résultats des mesures sont pratiquement identiques sous un vide primaire ou à l'air. Pour des questions de rapidité d'établissement de l'équilibre thermique, on préfère, dans ces cas là, faire les mesures à l'air.

Nous avons, dans ces cellules, limité les mesures aux températures comprises entre la température ambiante et 120°C. La cellule est entourée d'un serpentin de cuivre isolé de l'extérieur par un calorifugeage d'amiante. Le chauffage de la cellule est assuré par la circulation, dans ce serpentin, d'un liquide dont la température est régulée par un bain thermostatique. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple Chromel-Alumel situé à deux millimètres environ de l'échantillon. Nous avons pu vérifier en mettant un thermocouple en contact direct avec les électrodes que la température ainsi mesurée est égale à celle des électrodes de cuivre et donc égale aussi à celle de la lame de fluorure de lithium quand l'équilibre thermique est établi. La température peut ainsi être maintenue constante avec une précision de $\frac{1}{4}$ de degré environ. Sa valeur absolue est connue à un degré près.

Quelques mesures à des températures inférieures à la température ambiante ont été faites en plongeant une cellule, du même type, mais sans serpentin extérieur, dans un vase Dewar, contenant de l'azote liquide ou une solution de neige carbonique dans l'acétone. Aucun résultat intéressant n'a pu être tiré de ces expériences : nous n'avons jamais pu éviter de grandes pertes diélectriques parasites, liées sans doute à la condensation d'eau dans la cellule. Nous constatons toujours de grandes pertes vers les basses fréquences provenant sans doute de la même cause que le phénomène décrit par Lajzerowicz (30).

Nous verrons dans le paragraphe suivant, qu'il s'ajoute aux pertes diélectriques dues aux phénomènes de relaxation des pertes résultant de la conductibilité du fluorure de lithium.

Au dessus de 100 - 120°C, ces pertes deviennent très supérieures au phénomène étudié et le masquent complètement.

Les mesures sont, presque toujours, réalisées à température fixe, à toutes les fréquences accessibles entre 50 c/s et 100 Kc/s.

Un point très important dans les mesures, est celui du contact avec les électrodes. A priori celui-ci n'est pas nécessaire pour l'observation d'un phénomène de relaxation qui fait intervenir seulement l'existence d'un champ électrique dans le diélectrique et non le passage d'un courant. En réalité, on constate, presque toujours, que les pertes diélectriques dues au phénomène de relaxation ne sont observables que si le contact avec les électrodes a été assuré en peignant le cristal avec une peinture à l'argent. Nous pensons que la nécessité du contact avec les électrodes vient du fait suivant: il existe dans le cristal des porteurs de courant qui se déchargent aux électrodes s'il y a contact et donnent la conductibilité en courant continu dont nous parlerons ensuite. Si ces porteurs ne peuvent pas se décharger aux électrodes, il y a près des deux surfaces de la lame, une accumulation de charges créant dans le cristal un champ qui est dirigé en sens inverse du champ appliqué et réduit notablement la valeur réelle du champ dans l'échantillon.

4.- CONDUCTIBILITE EN COURANT CONTINU

S'il existe des porteurs libres mobiles dans le diélectrique, ceux-ci se déplacent sous l'action d'un champ électrique, et s'ils peuvent se décharger aux électrodes, ils permettent le passage d'un courant électrique dans le circuit extérieur. S'il n'y a aucun blocage aux électrodes, ce courant sera lié au champ électrique par $\vec{i} = \sigma \vec{E}$, si celui-ci n'est pas trop grand.

Si la différence de potentiel appliquée est alternative, le courant total dans le circuit résulte donc de la somme du courant de déplacement $\vec{i}_P = \frac{d\vec{D}}{dt}$ dû aux polarisations et du courant par transport de charges $\vec{i}_T$ qui satisfont aux relations :

$$\vec{i}_T = \sigma \vec{E}$$

$$\vec{i}_P = \frac{\vec{dD}}{dt} = i \omega \varepsilon_o (\varepsilon' - i \varepsilon'') \vec{E}$$

soit :

$$\vec{i}_{total} = j \omega \varepsilon_o \varepsilon' \vec{E} + \omega \varepsilon_o \left(\varepsilon'' + \frac{\sigma}{\varepsilon_o \omega} \right) \vec{E}$$

La partie imaginaire de la constante diélectrique que l'on mesure est donc en réalité :

$$\varepsilon'' + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_o}$$

Il faut, pour déduire des mesures la valeur de ε'', connaître la conductibilité σ en courant continu.

Nous utilisons, dans ce but, un iso-Rmètre Lemouzy pour mesurer la résistance du cristal et faire la correction. Lorsque la différence de potentiel constante est appliquée entre les deux électrodes, pour la mesure de la résistance par l'iso-Rmètre, une première indication R_o est donnée en un temps inférieur à une seconde. Ensuite, l'indication de l'iso-Rmètre se stabilise en une dizaine de secondes à une valeur R_1 supérieure à R_o. Le choix entre ces deux résultats pour déduire la conductibilité σ se heurte à deux difficultés :

- l'appareil a une constante de temps telle que la valeur R_o est incertaine.
- Au contraire, le cristal se polarisant lorsqu' un champ électrique lui est appliqué, la valeur R_1 est affectée par cette polarisation (8). On a pu se rendre compte, de façon empirique, que la mesure R_1 correspond à une valeur de conductibilité inférieure à celle qui intervient en champ alternatif.

Pratiquement, ce problème se pose de deux façons différentes suivant les cas :

- certaines lames irradiées aux neutrons présentent,en champ alternatif, de grandes pertes diélectriques croissant vers les basses fréquences, mais moins vite que selon la loi en $\frac{1}{\omega}$ caractéristique des pertes dues à un phénomène de conductibilité. Par conséquent, les mesures de résistance à l'iso-Rmètre qui indiquent toujours une conductibilité en courant continu assez grande, ne peuvent suffire à expliquer le comportement du cristal en champ alternatif.

- Dans la plupart des autres cristaux, la conductibilité est faible si la température ne dépasse pas 100ºC et la correction nécessaire ne dépasse pas quelques % de la valeur mesurée pour ε''. Celle-ci peut alors être faite en considérant simplement la courbe $\varepsilon'' = f(\omega)$.

Nous verrons, au chapitre VI, les difficultés soulevées par la grande conductibilité des échantillons dopés au nickel.

5.- DETERMINATION DE ε' ET ε''. PRECISION

5-1- DETERMINATION DE ε'

C étant la capacité du condensateur lorsque la lame diélectrique est posée entre ses armatures et C_o sa capacité lorsque la lame est enlevée, on peut écrire :

$$\Delta C = C - C_o = (\varepsilon' - 1)\, C_{géom.}$$ où $C_{géom.}$ est la capacité d'un condensateur à vide ayant les mêmes dimensions que la lame : $C_{géom.} = \varepsilon_o \frac{s}{e}$. Ceci n'est vrai que si l'échantillon est bien une lame à faces parallèles et si le parallélisme des électrodes est rigoureux aussi ; sinon la mesure ΔC est la capacité, inférieure à celle de l'échantillon, de l'ensemble de la lame et d'un condensateur à vide placé en série avec lui sur une partie de sa surface. Les mesures ne sont acceptables que si ces conditions sont bien remplies. On a alors

$$\varepsilon' = 1 + \frac{\Gamma_o - \Gamma}{C_{géom.}} = 1 + \frac{\Delta C}{C_{géom.}}$$

Pour chaque fréquence et chaque écartement des électrodes, la valeur Γ_o est très stable. Celle de Γ l'est aussi si on ne manipule pas l'échantillon dans la cellule ; pour deux mesures entre lesquelles il a été enlevé et remis, il y a une petite incertitude due au parallélisme non parfait des électrodes. Cependant l'erreur principale sur ΔC est due à l'imprécision sur le règlage de l'écartement des électrodes pour la mesure de Γ_o qui se fait à $\frac{1}{200}$ mm près.

Sur la mesure de Γ ou Γ_o la sensibilité de la lecture est de 0,05 picoFarad. Les causes d'erreurs décrites montrent que la précision n'atteint cette sensibilité que pour des mesures consécutives de Γ_o ou Γ sans que la cellule n'ait été touchée. Les variations de ΔC avec la fréquence, à une température donnée, sont donc connues avec une précision de 0,01 pF alors que la valeur absolue de la capacité d'un échantillon l'est avec une précision toujours moins bonne et très variable d'une lame à l'autre. La valeur de $C_{géom.} = \varepsilon_o \frac{S}{e}$ est déduite des mesures de la surface et de l'épaisseur de la lame.

L'épaisseur de la lame intervient de deux façons contradictoires. Un cristal mince a une capacité plus grande, ce qui est favorable pour la précision sur ΔC. Par contre l'incertitude de 1/200 mm sur l'écartement des électrodes est alors une cause d'erreur importante.

Pour toutes ces raisons, associées au fait que la variation de ε' avec la fréquence ne dépasse pas 2 % environ de sa valeur même pour un phénomène de relaxation important, la loi de dispersion $\varepsilon' = f(\omega)$ n'est jamais déterminée avec précision et ceci rend la représentation de Cole-Cole peu satisfaisante.

5-2- DETERMINATION DE ε''

La valeur de ε'' se déduit de la relation :

$$\operatorname{tg} \delta = \Delta D = C_E \frac{\Delta D}{\Delta C} \quad \text{soit} \quad \varepsilon'' = C_E \frac{\Delta D}{C_{géom.}}$$

La valeur de D_o est toujours petite et surtout très constante ; elle dépend aussi très peu de l'écartement des électrodes et de la température. Par conséquent, contrairement à ce que nous avons constaté pour la mesure des capacités, c'est bien la précision sur la lecture qui limite la précision sur la détermination de ΔD. Or l'équilibre du pont est significatif au dizième de la plus petite division pour le facteur de dissipation, ce qui donne sur ΔD une incertitude absolue de 2.10^{-5} environ dans toutes les expériences si les pertes diélectriques de l'échantillon étudié sont elles-mêmes suffisamment constantes.

Sur la valeur absolue de ε'' l'incertitude principale est donc le plus souvent celle qui existe sur $C_{géom.}$, mais les variations de ε'', pour une lame donnée, peuvent être déterminées avec une précision de 2 à 5 % même pour des mesures très espacées si $C_{géom.}$ n'est pas inférieur à 2 ou 3 picoFarad.

6.- PROVENANCE ET CARACTERISTIQUE DES ECHANTILLONS

6-1- ECHANTILLONS DE FABRICATION INDUSTRIELLE

Au début de notre étude, nous avons disposé de lames de fluorure de lithium de fabrication industrielle, de trois provenances différentes, mais toujours fabriquées comme "pures" ; c'est-à-dire qu'elles ne contiennent que les impuretés qui n'ont pas pu être éliminées lors de leur fabrication.

Les trois origines sont :

- Harshaw Chemical company (USA)
- Laboratoire national d'essai du CNAM (Mr Koerber)
- "Quartz et silice"

L'impureté principale est le magnésium dont la concentration atomique (*) est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-4}. D'autres impuretés sont présentes à des concentrations plus faibles: aluminium, calcium, silicium en particulier.

(*) Nous exprimerons toujours les concentrations des impuretés cationiques en concentration atomique :

$$C = \frac{\text{nombre d'atomes de l'impureté}}{\text{nombre d'atomes de lithium}}$$

Pour des ions en substitution, c'est donc la proportion de sites cationiques ou l'impureté s'est substituée à l'ion lithium.

D'autre part, nous ne connaissons jamais la concentration en oxygène, ni celle des autres impuretés électronégatives éventuellement présentes. Cependant la présence d'oxygène est souvent probable et joue peut-être dans certains cas un rôle essentiel.

Chacune de ces trois provenances a fourni des échantillons de deux types :

- certains présentent le phénomène de relaxation que nous allons étudier et qui est lié à la présence du magnésium.

- les autres ne présentent aucune dissipation électrique dans les domaines de températures et de fréquences explorables, quels que soient les traitements thermiques réalisés. Ils se comportent donc comme des cristaux "purs". Nous pensons qu'il peut y avoir, suivant les échantillons, deux causes à ce comportement : - le cristal contient réellement très peu d'impuretés. C'est le cas des cristaux fabriqués récemment par Harshaw. Ils ne contiennent aucune impureté à un taux supérieur à quelques ppm. Dans les propriétés mécaniques, cela se traduit par une dureté très faible.

- dans les autres cas, il s'agit de cristaux qui ont certainement la concentration habituelle en magnésium (10^{-5} à 10^{-4}) mais qui ont été fabriqués à l'air, et non sous vide ou sous un gaz inerte. On peut donc penser qu'ils contiennent d'autres impuretés que celles qui proviennent des poudres, spécialement de l'oxygène. Les impuretés cationiques divalentes seraient rendues "inactives" par la présence d'ions électronégatifs. Ce cas est celui d'un bloc fabriqué par Mr Koerber et des cristaux "quartz et silice" de la fabrication la plus courante. Ces cristaux présentent, dans l'ultra-violet, une bande d'absorption que ne présentent pas les cristaux réellement "purs".

6-2- ECHANTILLONS DOPES

Nous avons pu ensuite étudier des lames provenant de blocs préparés au Centre d'études nucléaires de Saclay par Mme Adam-Benvéniste (4).

Le fluorure de lithium en poudre à partir duquel ils sont préparés ne contient aucune impureté à une concentration supérieure à quelques ppm. Ils sont dopés par mélange de fluorure de lithium en poudre avec un fluorure d'un autre métal.

Pour déterminer les concentrations en impuretés réellement introduites dans le bloc monocristallin, des dosages par activation sont effectués pour le métal introduit volontairement et aussi pour l'impureté parasite dominant, l'aluminium. Sa concentration est toujours de quelques ppm. Ces cristaux sont fabriqués dans une atmosphère d'azote.

Nous avons pu étudier aussi :

- des lames dopées au magnésium ou au nickel jusqu'à des concentrations atomiques supérieures à 1 %

- quelques lames dopées au cobalt et au manganèse. Dans ce dernier cas, aucun essai n'a conduit à une concentration en manganèse supérieure à 10^{-5} quelle que soit la proportion de sel de manganèse dans la poudre de départ.

CHAPITRE IV

PHENOMENES DE RELAXATION DIELECTRIQUE ET DE PRECIPITATION DANS LES ECHANTILLONS CONTENANT DU MAGNESIUM

1.- PHENOMENE DE RELAXATION OBSERVE DANS LES ECHANTILLONS CONTENANT DU MAGNESIUM

1-1- CONDITIONS D'OBSERVATION DU PHENOMENE DE RELAXATION

Une lame qui a été clivée dans un bloc refroidi lentement à partir de la température de fusion ne donne lieu à aucun phénomène de relaxation entre 0 et 120ºC aux fréquences comprises entre 50 c/s et 100 Kc/s. Nous voulons dire par là que ε'' reste inférieur à 0,005 dans tout le spectre si la température de mesure est inférieure à 50ºC environ. Si elle est supérieure à cette valeur, on observe seulement une croissance des pertes diélectriques vers les basses fréquences qui peut être attribuée à de la conductibilité par transport de charges (ε'' est proportionnel à $\frac{1}{\nu}$). La partie réelle ε' de la constante diélectrique ne varie pas de façon mesurable dans la gamme des fréquences de mesure.

Le phénomène de relaxation apparaît seulement si on réalise un traitement thermique convenable : la lame est portée à une température supérieure à 250º pendant quelques minutes et refroidie rapidement à partir de cette température jusqu'à la température à laquelle les mesures sont réalisées dans la cellule.

Le phénomène de relaxation observable alors est identique à celui qui avait été observé par Dryden et Rao (14) La nécessité d'un chauffage suivi de trempe sur les échantillons dont nous disposions a été mise en évidence par Cécile Petitjean (31-32).

1-2- CONFORMITE AUX RELATIONS DE DEBYE

L'étude précise des caractéristiques du phénomène de relaxation a été faite sur quelques lames des trois provenances industrielles citées qui présentaient des qualités particulières: très grande capacité (supérieure à 50 pF) - clivage parfait. Leur concentration atomique en magnésium est de l'ordre de 10^{-4}. Pour toutes les expériences qui seront décrites ensuite (influence de la concentration en impuretés - cinétiques d'évolution au cours de recuits etc...), nous avons le plus souvent utilisé des cristaux de capacité beaucoup plus petite (5 à 20 pF en général).

Nous mesurons les valeurs de ε' et ε'', dans tout le spectre de fréquence, à température fixe. Nous renouvelons ensuite ces mesures pour une autre température de la cellule. La fig. 2 représente le résultat d'une telle série de mesures. Chaque courbe est relative à une température de mesure.

Nous avons porté sur la fig. 3 la courbe représentative d'une relation de Debye :

$$\varepsilon'' = \frac{A\,\omega\,\tau}{1+\omega^2\tau^2}$$

et une courbe expérimentale relative à des mesures faites à 50ºC et normalisée de telle sorte que les deux maxima coïncident. Pour les fréquences supérieures au maximum de ε'', aucun écart entre les deux courbes n'est observable. Or, c'est précisément vers les hautes fréquences que les calculs de Lidiard conduisent à un élargissement de la courbe $\varepsilon'' = f(\omega)$ si les mécanismes atomiques de relaxation faisant intervenir les positions de seconds et troisièmes voisins sont importants.

L'écart entre les deux courbes pour les fréquences inférieures à celle du maximum de ε'' est dû, au moins partiellement, à la conductibilité dont la mesure directe ne peut pas être faite avec une très grande précision.

1-3- TEMPS DE RELAXATION

Nous pouvons déduire des mesures le temps de relaxation associé au phénomène à chaque température : nous avons porté sur le tableau suivant les résultats obtenus par C.Petitjean(1) et les résultats correspondant au réseau de courbes de la fig.2.(2)

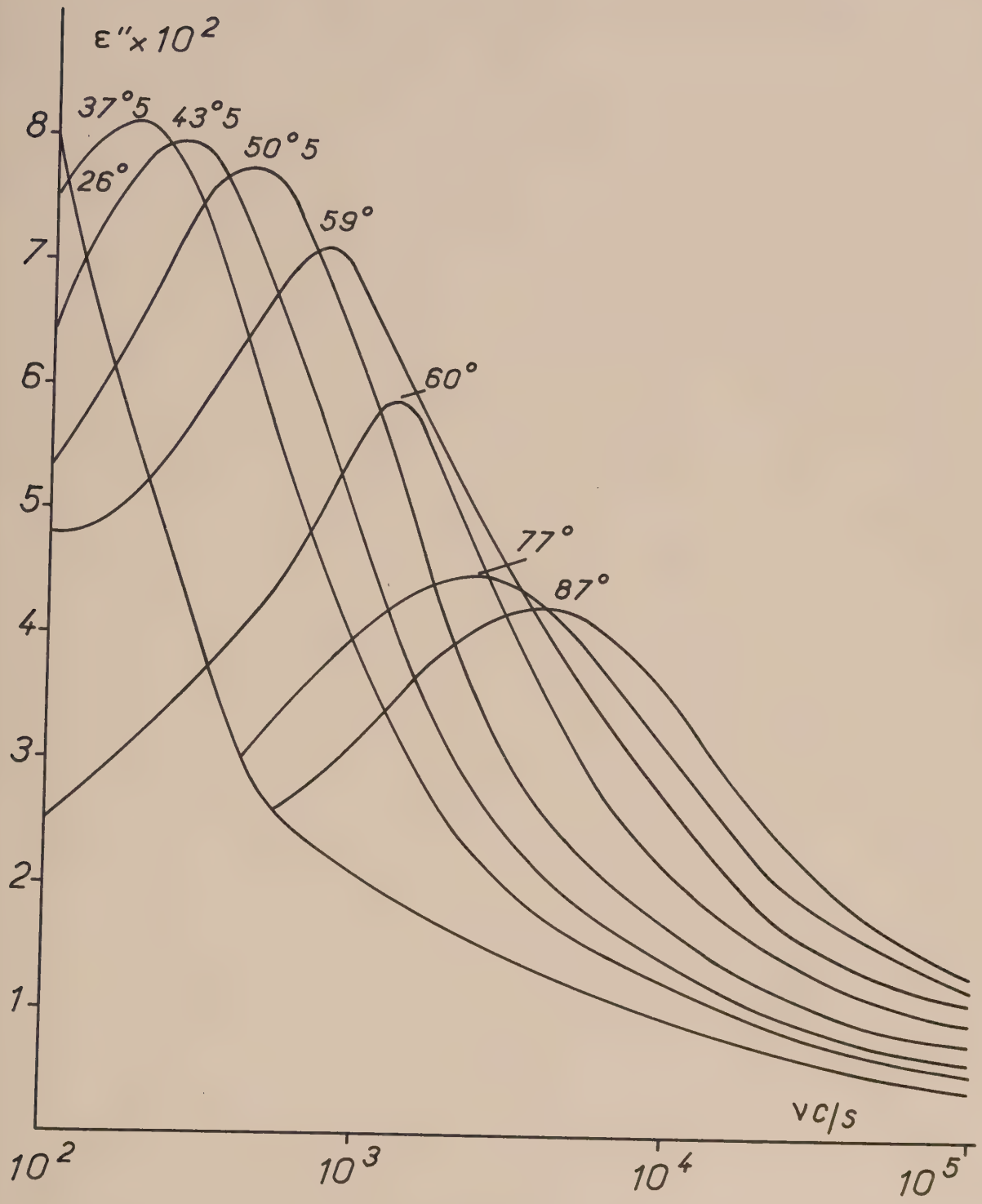


Fig. 2

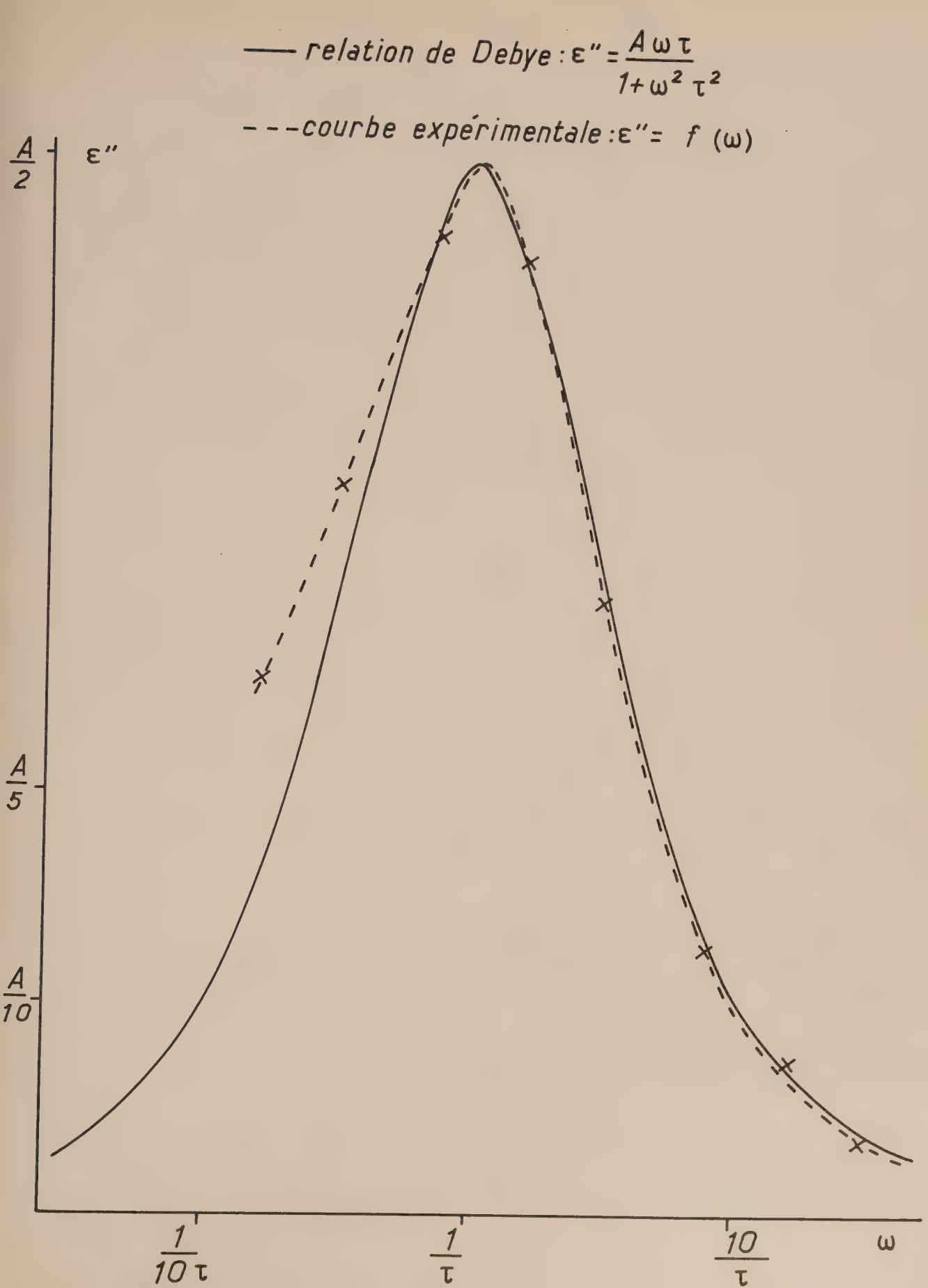

relation de Debye : $\varepsilon'' = \frac{A\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$
courbe expérimentale : $\varepsilon'' = f(\omega)$
ε''
$\frac{A}{2}$
$\frac{A}{5}$
$\frac{A}{10}$
$\frac{1}{10\tau}$
$\frac{1}{\tau}$
$\frac{10}{\tau}$
ω

Fig. 3

(1)

$t^{\circ}C$	49	65	73	81	93	100
$10^3/T$	3,105	2,96	2,89	2,82	2,73	2,68
ν_M c/s	4.10^2	$1,1.10^3$	$2,4.10^3$	3.10^3	$7,4.10^3$	$9,1.10^3$
Log ν_M	2.60	3.04	3.38	3.48	3.87	3.96

(2)

$t^{\circ}C$	37,5	43,5	50,5	59	68	77	87
$10^3/T$	3,22	3,16	3,09	3,01	2,925	2,855	278
ν_M c/s	180	250	420	730	$1,3.10^3$	$2,4.10^3$	4.10^3
Log ν_M	2,25	2,41	2,62	2,86	3,12	3,38	3,60

L'étude de la variation de ε' avec la fréquence est peu précise. On vérifie seulement, à chaque série de mesures, que l'amplitude totale $\varepsilon'_S - \varepsilon'_\infty$ de la dispersion de ε' est de l'ordre de grandeur de $\dfrac{\varepsilon''_M}{\dfrac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}}$ (par exemple $\varepsilon_M = 0,05$ correspond à $\varepsilon'_S - \varepsilon'_\infty \simeq 0,1$. La constante diélectrique décroit de 9,4 à 9,3 environ).

1-4- ENERGIE D'ACTIVATION

On trace pour une série de mesures la courbe $\text{Log } \nu_M = f\left(\frac{1}{T}\right)$ - fig. 4 -. Les points expérimentaux conduisent à une droite. Par conséquent, dans le domaine de température exploré, le phénomène obéit bien à une loi du type Arrhénius $\nu_M = A\, e^{-\frac{\Delta H}{kT}}$, A étant une constante. ΔH est l'énergie d'activation donnée par la pente de la droite.

Les valeurs de E correspondant aux droites I, II et III de la figure 4 sont :

I Dryden - Rao 0,65 eV
II C. Petitjean 0,64 eV
III mesure correspondant à la figure 2 0,62 eV.

Nous avons fait d'autres séries de mesures sur plusieurs échantillons. Elles conduisent à :

$0{,}63 \pm 0{,}02$ eV.

La dispersion des résultats est un peu supérieure à celle qu'on attendrait en tenant compte seulement de l'incertitude dans la méthode de détermination de la pente : une série de mesures de temps de relaxation détermine la valeur correspondante de ΔH avec une incertitude de l'ordre de 0,01 eV alors que les diverses déterminations de E donnent des résultats dans une bande de largeur 0,04 eV. Cela peut être dû à des différences entre les échantillons, mais nous n'avons pas pu mettre en évidence de variation systématique en fonction d'une caractéristique particulière de ceux-ci.

1-5- TERME PREEXPONENTIEL

La fréquence ν_M obéissant entre 35 et 100ºC à une loi $\nu_M = A \exp -\frac{\Delta H}{kT}$, on peut déterminer expérimentalement le

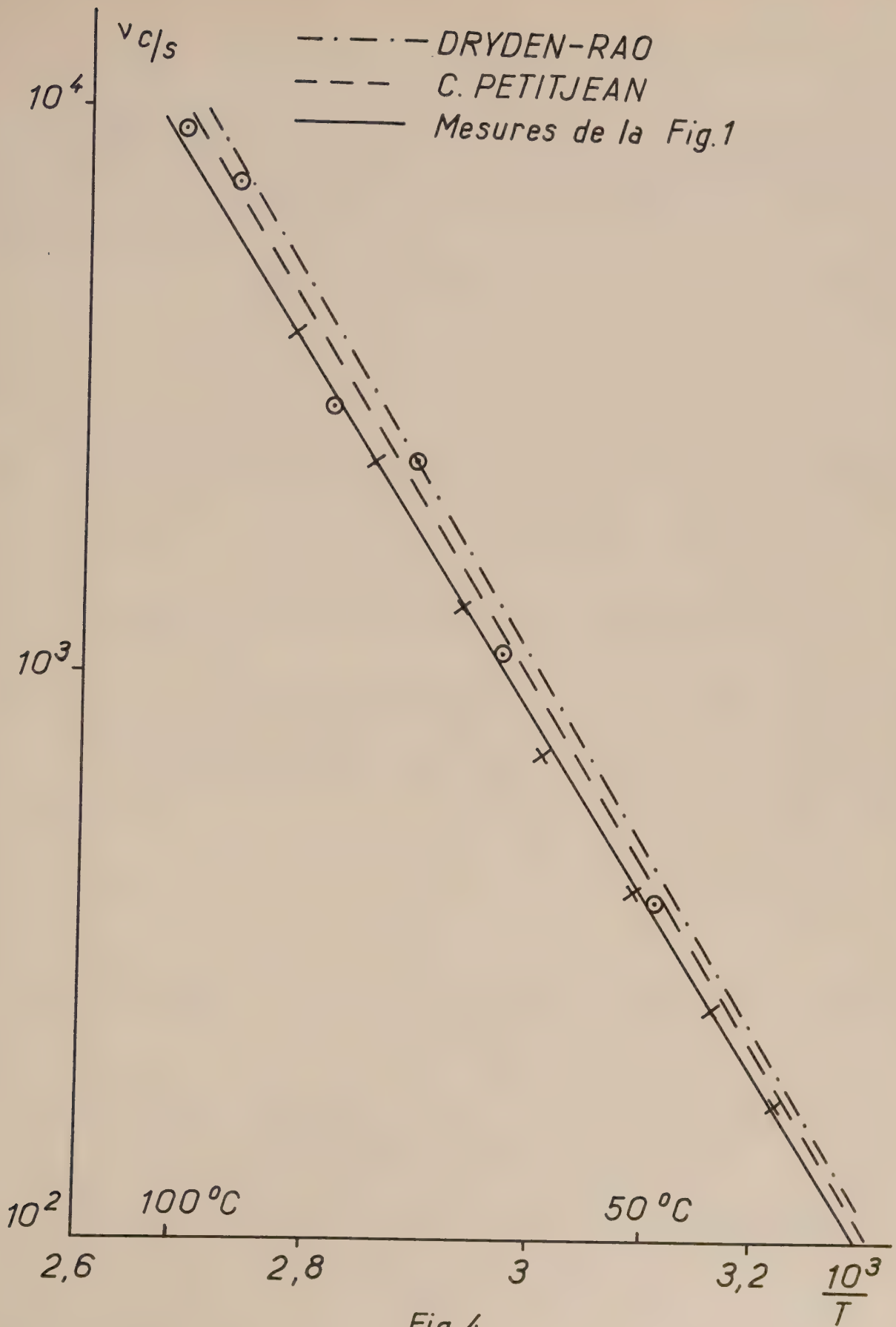

$\nu_{c/s}$
DRYDEN-RAO
C. PETITJEAN
Mesures de la Fig.1
10^4
10^3
10^2
100 °C
50 °C
2,6
2,8
3
3,2
$\frac{10^3}{T}$

Fig. 4

coefficient A. Cependant la précision de cette détermination n'est pas bonne parce qu'elle se ramène en fait à l'extrapolation pour $\frac{1}{T} \rightarrow 0$ d'une droite déterminée pour un intervalle très restreint de valeurs de T.

Tous les résultats expérimentaux conduisent à :

$$4.10^{12}\ s^{-1} < A < 8.10^{12}\ s^{-1}$$

Lidiard (2 p. 275) exprime la fréquence des sauts d'une lacune ou d'un atome interstitiel d'un site à l'autre, dans le cas d'une seule dimension sous la forme :

$$w = \nu \exp - \frac{\Delta G}{kT} = \nu \exp \frac{\Delta S}{k} \exp - \frac{\Delta H}{kT}$$

où ν est simplement la fréquence de vibration de la lacune ou de l'interstitiel. ΔH est une énergie libre d'activation.

Si on se place dans le cas du problème à trois dimensions, nous pensons qu'il faut faire intervenir le fait qu'une vibration de la lacune ne peut entraîner son passage dans un site voisin que si elle a lieu dans la direction d'un site susceptible de la recevoir, c'est-à-dire dans un certain angle solide Ω.

On exprime alors le terme préexponentiel A sous la forme :

$$A = \frac{\Omega}{4\pi} \nu e^{\frac{\Delta S}{k}}$$

ν est à priori la fréquence de Debye du fluorure de lithium :

$$\nu = 1{,}3\ 10^{13}\ s^{-1} \quad (\Theta = 650^{\circ}K\ (38))$$

Pour évaluer l'angle solide Ω, nous attribuons à chaque site cationique un volume sphérique de rayon 0,65 Å et nous tenons compte du fait que chaque lacune $\boxed{Li}$ est voisine de quatre sites cationiques eux-mêmes voisins de l'atome de magnésium

$$\frac{\Omega}{4\pi} = \frac{4}{4\pi} \times \frac{\pi \times 0{,}65^2}{2{,}8^2} \simeq 0{,}05$$

La valeur du facteur entropique peut être prévue à partir des constantes élastiques et de leur variation avec la température. Le calcul réalisé par Zener aboutit à l'expression :

$$\Delta S = - \Delta H \frac{d \frac{\mu}{\mu_0}}{dT} \qquad (39)$$

Où μ est le module d'Young (μ_0 à $0^\circ K$).

Des mesures de la variation des constantes élastiques en fonction de la température ont été faites dans le chlorure de potassium (40) ; nous ne pensons pas qu' elles aient été réalisées pour le fluorure de lithium. Pour avoir une valeur approchée de ΔS, on peut supposer que la variation ΔC_{11} (LiF) entre 0 et $1000^\circ K$ est la même que pour le chlorure de sodium soit :

$$\left[\Delta \frac{\mu}{\mu_0} \right]_0^{1000^\circ K} = \frac{\Delta C_{11}}{C_{11}} = \frac{3,5}{10}$$

ce qui donne $\frac{\Delta S}{k} = 2,6$.

Ces valeurs conduisent à une valeur du terme exponentiel $A = 7.10^{12}\ s^{-1}$ compatible avec la valeur déduite des mesures de relaxation.

1-6- EFFICACITE DES TRAITEMENTS THERMIQUES

L'importance du phénomène de relaxation observé dans un échantillon dépend du traitement thermique auquel il a été soumis, puisque nous avons déjà signalé qu'un cristal refroidi lentement à partir d'une température élevée ne donne lieu à aucune perte diélectrique.

Nous allons décrire successivement l'influence de la température à laquelle le cristal a été porté, de la durée du chauffage et de la rapidité du refroidissement.

- Température

Au-dessous de 250°, le phénomène de relaxation évolue avec une cinétique mesurable qui sera le sujet du chapitre suivant.

Entre 250 et 400°, le nombre de dipôles obtenus augmente, toutes choses égales d'ailleurs, avec la température.

Tous les chauffages à des températures supérieures à 400°, donnent des résultats identiques, mais cela peut être dû à la rapidité d'établissement de l'équilibre dans le cristal qui rend les trempes inefficaces entre la température de chauffage et 400°C environ.

- Durée du chauffage

Elle n'intervient pas au-dessus de 300°C . L'équilibre d'établit en un temps inférieur à celui qui est nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermique dans l'échantillon (une à deux minutes) et par conséquent aucune mesure de la cinétique d'évolution des pertes diélectriques ne peut être faite.

- Rapidité du refroidissement

Nous sommes limités dans le choix de la méthode de refroidissement par la nécessité de garder l'échantillon en bon état pour faire les mesures de relaxation diélectrique. Les trempes dans l'eau les plus rapides que nous ayions ainsi pu réaliser sur les cristaux très dopés conduisent à une valeur de ε''_M environ trois fois plus grande que celle qui est obtenue par simple refroidissement à l'air à la sortie du four.

2.- INTERPRETATION PAR L'EXISTENCE DU DEFAUT DIPOLAIRE Mg^{++} [Li]

2-1- ENERGIE D'ACTIVATION

On peut interpréter la valeur trouvée pour l'énergie d'activation dans l'hypothèse atomique déjà formulée ; le phénomène de relaxation serait lié à l'orientation dans le champ électrique du défaut dipolaire Mg^{++} [Li] par saut de la lacune de lithium autour de l'ion Mg^{++} beaucoup moins mobile. L'énergie d'activation correspond donc à la barrière de potentiel que la lacune doit franchir dans son passage d'un site cationique à un autre.

On peut donc comparer ce résultat à l'énergie d'activation associée à la diffusion d'une lacune $[Li^+]$ dans le réseau. Celle-ci peut être déduite des mesures de conductibilité·

Bergé (41) avait trouvé aussi une valeur de 0,65 eV pour cette énergie d'activation. Lui-même et ses collaborateurs pensent maintenant que la valeur correcte est plutôt voisine de 0,70 ou 0,75 eV. L'existence d'une petite différence entre ces deux énergies d'activation n'est pas étonnante, la présence du cation M^{++} pouvant modifier les conditions de saut de la lacune. Le sens de cette différence est en accord avec les résultats obtenus par Haven (18) selon lesquels, dans le chlorure de sodium, la fréquence de saut de l'ion Na^+ dans une lacune voisine est plus grande si la lacune est associée à un cation divalent que si elle ne l'est pas.

2-2- CONCENTRATION EN DEFAUTS DIPOLAIRES

Nous la déduisons de la valeur ε''_M dans le spectre de fréquence, par la relation :

$$\varepsilon''_M = \frac{1}{2} \times \frac{N \mu^2}{3 \varepsilon_0 kT}$$ où N est le nombre de défauts dipolaires par unité de volume et μ le moment électrique du dipôle soit :

$$\mu = e\, d\sqrt{2} = \frac{e^2 a^2}{2}$$ en introduisant le paramètre a du réseau du fluorure de lithium (a = 4,02 Å)

On préfère exprimer, à partir de N, la concentration atomique en défauts dipolaires $C = \frac{NV}{4} = \frac{Na^3}{4}$

Il vient donc : $C = \varepsilon''_M \times \frac{3a \varepsilon_0 kT}{e^2}$

$$\boxed{C = 5{,}75.10^{-6}\ \varepsilon''_M\ T}$$

A partir des mesures faites après les refroidissements les plus rapides sur les échantillons de fabrication industrielle dont la concentration atomique en magnésium est comprise entre 10^{-5} et 10^{-4}, on trouve ainsi une concentration en défauts dipolaires

assez variable d'un bloc à l'autre mais toujours comprise entre ces limites. Pour les cristaux de provenance "Quartz et Silice", nous aboutissons à une valeur de 10^{-4}. Rappelons que le calcul de la concentration en défauts dipolaires à partir de la mesure de ε'' peut conduire a un nombre supérieur à la concentration réelle si des mécanismes d'orientation faisant intervenir les associations en seconds et troisièmes voisins jouent un rôle important. Pour les échantillons préparés par M. Benvéniste-Adam nous pouvons comparer la concentration C en défauts dipolaires déduite des mesures de relaxation après trempe à la concentration réelle C_o en magnésium obtenue par dosage.

Les résultats obtenus par A. Tardieu sont portés dans le tableau suivant où nous mettons aussi en évidence le rôle de la rapidité du refroidissement. (33)

M cristal refroidi à l'air	cristal trempé dans l'eau	C déduite de M dans le cas de la trempe à l'eau	C_o
$3{,}7.10^{-2}$	5.10^{-2}	$0{,}92.10^{-4}$	$1{,}4.10^{-4}$
$8{,}7.10^{-2}$	$21{,}5.10^{-2}$	4.10^{-4}	6.10^{-4}
$8{,}7.10^{-2}$	36.10^{-2}	7.10^{-4}	$1{,}1.10^{-3}$
$8{,}6.10^{-2}$	31.10^{-2}	$5{,}65.10^{-4}$	$2{,}2.10^{-3}$
$10{,}8.10^{-2}$	29.10^{-2}	$5{,}35.10^{-4}$	$1{,}2.10^{-2}$

Il apparaît très nettement un phénomène de saturation dans les cristaux dopés fortement. On peut dire que, pour les conditions de trempe les plus rapides que nous puissions atteindre, on peut mettre en évidence dans tous les échantillons dont la concentration en magnésium est supérieure à 6.10^{-4}, une concentration en défauts dipolaires comprise entre les limites :

$$5.10^{-4} \lesssim C \lesssim 10^{-3}$$

Nous pensons d'ailleurs que cette valeur ne serait pas beaucoup dépassée par des trempes encore plus brutales à partir de 400°C parce que de petites variations dans la rapidité de réalisation des trempes dans l'eau modifient peu le résultat. On ne peut au contraire, pas affirmer que le nombre de défauts dipolaires en solution aux températures supérieures à 400°, ne dépasse pas la valeur trouvée.

2-3- VARIATION DE ε''_M AVEC LA TEMPERATURE DE MESURE

La théorie de Lidiard conduit à une relation entre ε''_M et C qui dépend de la température de mesure.(2)

La proportionnalité de la valeur ε''_M à $\frac{1}{T}$ pour une concentration donnée en défauts dipolaires est invérifiable parce que l'évolution spontanée de l'amplitude du phénomène de relaxation pendant les mesures faites entre 50 et 100°, masque toujours l'influence propre de la température. Aussi la décroissance des maxima de ε'' entre les différentes courbes d'un réseau comme celui de la figure 1 n'est-elle pas significative.

2-4- RELATION AVEC LA CONDUCTIBILITE

En comparant la concentration réelle du magnésium à celle des défauts dipolaires, déduite des mesures de relaxation, nous n'avons pas, jusqu'ici envisagé l'existence d' un équilibre thermique entre les dipôles et leurs constituants isolés.

Lidiard fait intervenir cet équilibre et suppose que tous les atomes de magnésium présents dans le cristal participent à la formation d'un dipôle ou sont isolés dans le réseau. La concentration en défauts dipolaires qui apparaît dans l'interprétation du phénomène de relaxation est donc simplement égale au produit de la concentration réelle en magnésium par un facteur de dissociation p déterminé, à chaque température, par la loi d'action de masse relative à l'équilibre :

$$Mg^{++}\,\boxed{Li^{+}} \rightleftharpoons Mg^{++} + \boxed{Li^{+}} \quad ,$$

soit

$$\frac{\left[Mg^{++}\right]\left[\boxed{Li^{+}}\right]}{\left[Mg^{++}\,\boxed{Li}\right]} = K\,(T)$$

$$\frac{C_o^2 p^2}{C_o(1-p)} = K(T)$$

La considération de cet équilibre ne peut suffire à expliquer tous les phénomènes, au moins dans les cristaux très dopés. En effet, dans les échantillons dont la concentration atomique en magnésium est supérieure à 5.10^{-4}, la saturation du phénomène de relaxation prouve qu'il y a une concentration limite pour les défauts ponctuels dipolaires isolés dans le réseau. L'excès d'impuretés est donc sous forme de précipités. L'observation directe des précipités est possible dans les échantillons dont la concentration en magnésium atteint 5.10^{-3} et ceci est le sujet des prochains paragraphes.

Un fait paraît essentiel dans la comparaison des résultats des mesures de conductivité et de relaxation diélectrique : la conductibilité mesurée entre 100 et 400°C environ croit avec la concentration de l'échantillon en magnésium jusqu'à $C_o = 5.10^{-4}$ environ (34) et reste ensuite à peu près identique pour tous les cristaux plus dopés. Ceci est donc en parfait accord avec nos résultats : cette concentration correspond au nombre maximum d'atomes de magnésium acceptés dans le réseau du fluorure de lithium sous forme de défauts ponctuels, groupements dipolaires ou atomes isolés ; l'excédent, entre la température ordinaire et 400°C au moins, est sous forme de précipités, plus ou moins gros.

Si on fait intervenir seulement l'équilibre entre dipôles et charges isolées, comme le fait Lidiard, on est conduit à dire que l' état associé est prépondérant à la température ordinaire. Aux températures à partir desquelles nous réalisons les trempes, au contraire, la dissociation est complète ou très importante. Il semble donc que la réorganisation en groupements dipolaires des défauts dissociés à haute température se fasse très rapidement au cours des refroidissements. Cependant, après les trempes les plus violentes, on observe pendant les dix premières minutes de mesure dans la cellule, une décroissance de la conductibilité et une augmentation des pertes diélectriques attribuables au phénomène de relaxation. Bien que les mesures réalisées pendant les toutes premières minutes après une trempe, soient suspectes parce que l'échantillon peut ne pas être en équilibre thermique avec la cellule, on croit pouvoir affirmer que cette observation provient d'un effet de "trempe" des dipôles dissociés.

3.- EXISTENCE DE PRECIPITES DANS LES CRISTAUX TRES DOPES

Les échantillons contenant du magnésium à une concentration atomique supérieure à 10^{-3} environ contiennent des précipités qui peuvent se présenter sous deux phases.

3-1- PRECIPITES DE FLUORURE DE MAGNESIUM

La phase stable à la température ordinaire est observable sur les échantillons refroidis lentement à partir de la température de fusion ou recuits un temps assez long à une température inférieure à 550°C.

3-1.1. Observation directe au microscope

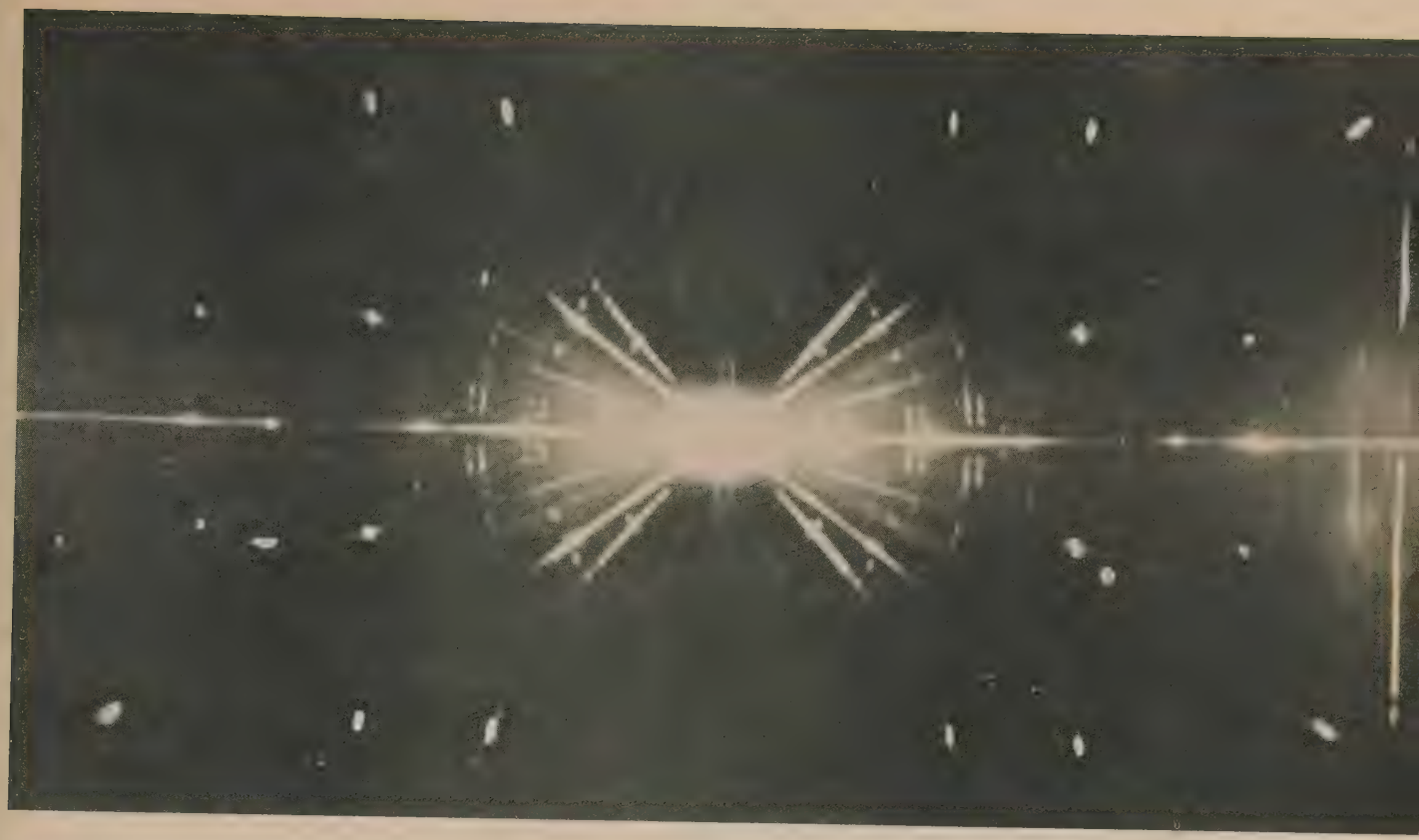
Au microscope, en lumière polarisée, on observe des zones biréfringentes qui se projettent sur les plans (100) du fluorure de lithium selon des directions voisines de $[110]_{LiF}$ (figure 5). L'observation en contraste de phase confirme qu'il s'agit de précipités en forme d'aiguilles situés dans le volume du cristal. Nous appellerons phase I ces précipités.

3-1.2. Etude par diffraction des rayons X

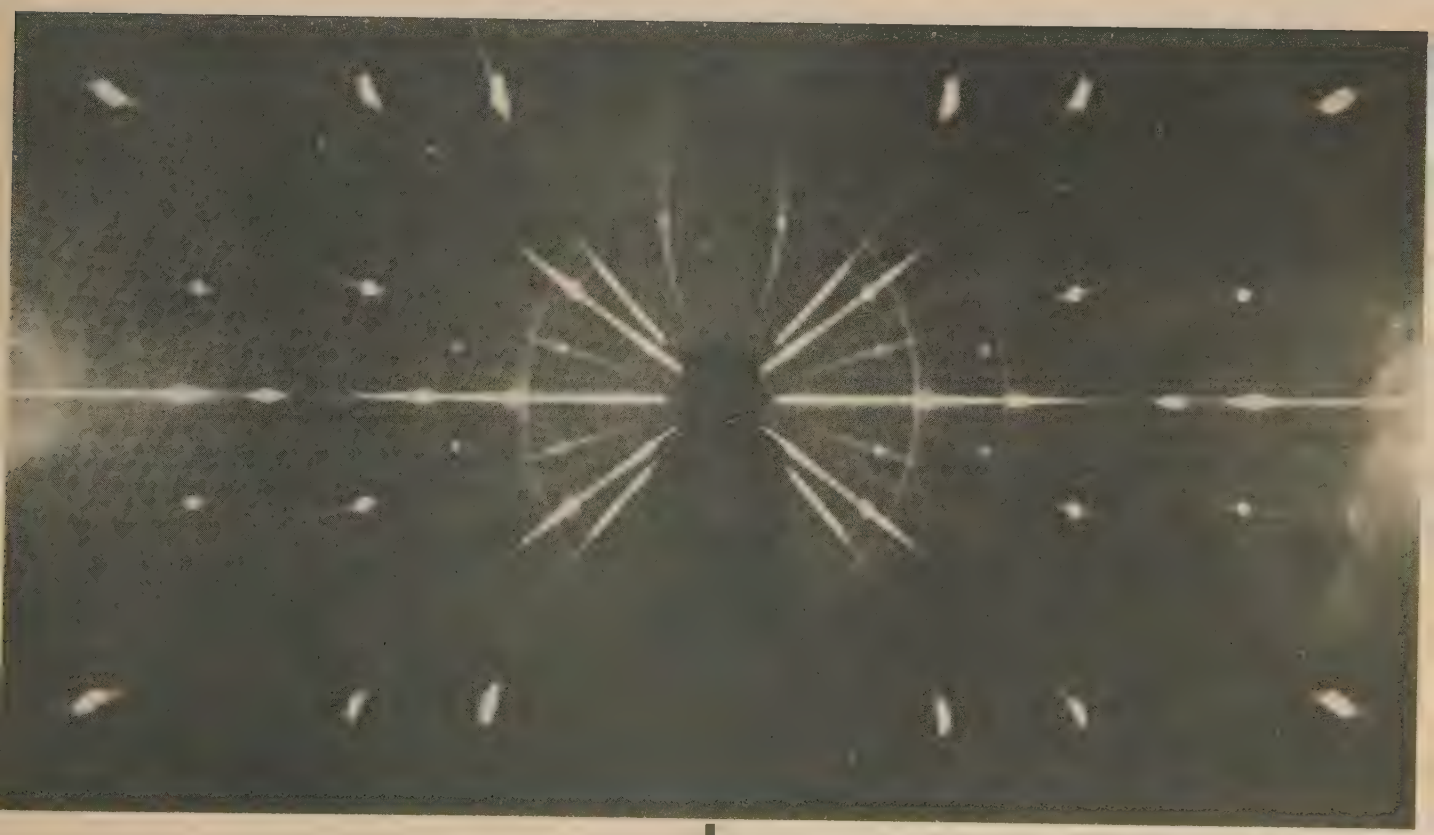
Sur les clichés de cristal tournant, on constate l'existence de taches de réflexion alignées sur les raies de Debye-Scherrer correspondant à la maille quadratique du fluorure de magnésium sous sa forme naturelle, la sellaïte (figure 6 a).

L'orientation des monocristaux de fluorure de magnésium dans le réseau du fluorure de lithium peut être déduite en partie de la position des taches de réflexion sur les clichés de cristal tournant réalisés autour de la direction [001] du fluorure de lithium. Pour compléter les informations, nous avons réalisé des diagrammes de Weissenberg, en gardant le même axe de rotation et en sélectionnant, sur chaque diagramme les réflexions correspondant à des bandes successives étroites de valeurs de l'angle φ .

Cette orientation a été aussi étudiée par Lilley et Newkirk (5) à partir de diagrammes de cristal tournant réalisés autour des directions [001] et [110] du fluorure de lithium, et de clichés obtenus avec le cristal fixé dans différentes positions.



a



b

Fig. 6

L'orientation peut être schématiquement caractérisée par les relations suivantes :

$$(100)_{Mg\,F_2} /\!/ (111)_{LiF}$$

$$[011]_{Mg\,F_2} /\!/ [0\bar{1}1]_{LiF}$$

avec des écarts de quelques degrés par rapport à ces indications.

La continuité de l'arrangement des atomes de fluor au passage d'une phase à l'autre est assurée par la coïncidence des directions [110] selon lesquelles s'alignent les centres des atomes de fluor. Les deux diagonales de face suivant ces directions [110] dans les deux fluorures ont pour longueurs 5,67 Å dans la maille du fluorure de lithium et 5,58 Å dans celle du fluorure de magnésium.

3-2- PHASE II OBSERVABLE DANS LES ECHANTILLONS TREMPES

3-2.1. Existence de la phase II

Par chauffage, le precipité de fluorure de magnésium disparaît et la dissolution est totale au-dessus de 550°C environ. Nous en avons fait la constatation directe au microscope optique en utilisant une platine chauffante mais les mesures de température sont peu précises par ce procédé. M. Adam et E. Laredo ont précisé le phénomène de dissolution en réalisant des diagrammes de Debye-Scherrer à haute température. La disparition des raies dues au fluorure de magnésium est complète à 530°C (35).

Le précipité de fluorure de magnésium peut se reformer au cours de recuits entre la température ordinaire et la température de dissolution, alors qu'un refroidissement rapide fait apparaître une nouvelle phase que nous appellerons phase II (figure 6b) Sur ce cliché on observe aussi des raies de Debye-Scherrer dues à la présence, en surface, d'oxyde de magnésium qui s'est formé au cours du chauffage à l'air par élimination de magnésium par le fluorure de lithium).

Un recuit de plusieurs jours à 200°C conduit à la coexistence des phases I et II alors que la transformation phase II ⟶ phase I est totale en trois heures à 450°C et pratiquement inobservable à 100°C.

L'observation au microscope montre que la phase II ne donne lieu à aucune biréfringence. En contraste de phase, on observe dans le volume du cristal des zones rectangulaires peu contrastées qui ne sont pas observées lorsque c'est la phase I qui est présente.

3-2.2. Etude par diffraction des rayons X

Les clichés de cristal tournant réalisés autour de l'axe [001] du fluorure de lithium présentent, en plus des réflexions normales du fluorure de lithium, des taches de réflexion fines s'alignant sur des strates h k o de LiF, intercalées entre celles-ci. Ces réflexions peuvent être indexées dans l'hypothèse d'une maille cubique de paramètre 8,20 Å, alors que la maille du fluorure de lithium a un paramètre de 4,02 Å. Les intensités de ces réflexions sont toujours faibles par rapport à celles que donne le fluorure de lithium.

Si nous indexons les réflexions par rapport au réseau de la phase II, les réflexions présentes sont alors :

- sur la strate équatoriale les réflexions h, k = 4 n, mais l'observation éventuelle de réflexions de faible intensité sur cette strate est impossible, parce que nous utilisons un rayonnement X non monochromatique et que la diffraction du fond continu par le fluorure de lithium est très importante.

- sur la strate $l = 2$, aucune réflexion n'est observable. En particulier, les réflexions h, k = 4n + 2 qui seraient voisines des réflexions h, k = 2n + 1 du fluorure de lithium ne semblent pas exister.

- sur la strate $l = 4$, on observe les réflexions h, k = 4n, nettement séparées des réflexions voisines dues au fluorure de lithium.

- sur les strates correspondant à l impair, on observe des réflexions correspondant à des indices $\left.\begin{matrix} h \\ k \end{matrix}\right\} = 2n + 1$

Ces observations sont compatibles avec un réseau cubique à faces centrées. D'autre part l'interprétation doit être cherchée dans une structure très peu différente de celle du fluorure de lithium, laissant, en particulier les atomes de fluor dans des positions très voisines d'un arrangement cubique compact. Si on suppose que les cations Mg^{++} et Li^{+} n'occupent

que des sites à environnement octaédrique de fluor, on aboutit à deux possibilités en tenant compte du fait que l'occupation des trente deux sites cationiques de la maille doit se partager en trois catégories : des ions Li^+, des ions Mg^{++} et un nombre de lacunes $\boxed{Li^+}$ égal au nombre d'ions Mg^{++} . Les deux répartitions possibles sont alors :

$$16\ Li^+ \quad 8\ Mg^{++} \quad 8\boxed{Li^+}$$

ou

$$24\ Li^+ \quad 4\ Mg^{++} \quad 4\boxed{Li^+}$$

et seule la seconde est compatible avec un groupe de symétrie cubique à faces centrées, le groupe Fm 3m. Une structure du même type a été envisagée par Suzuki (37) pour une phase mixte NaCl , $CdCl_2$ qui donne lieu à des diagrammes de rayons X très voisins de ceux que nous observons dans le fluorure de lithium.

3-2.3. Description de la structure

La composition chimique est, dans cette hypothèse 6 LiF, MgF_2 soit $MgLi_6F_8$. Les cations sont tous en positions spéciales (38):

Mg^{++} 0 0 0 (4 a)

$\boxed{Li^+}$ $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ (4 b)

Li^+ $0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}\ 0\ \frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0$

$0\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}\ 0\ \frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ 0$ (24 d)

avec les positions équivalentes :

0 0 0 $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$

Les anions F^- occupent alors les positions :

$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$ (8 c)

x 0 0 0 x 0 0 0 x x 0 0 0 $\bar{x}$ 0 0 0 $\bar{x}$ (24 e)

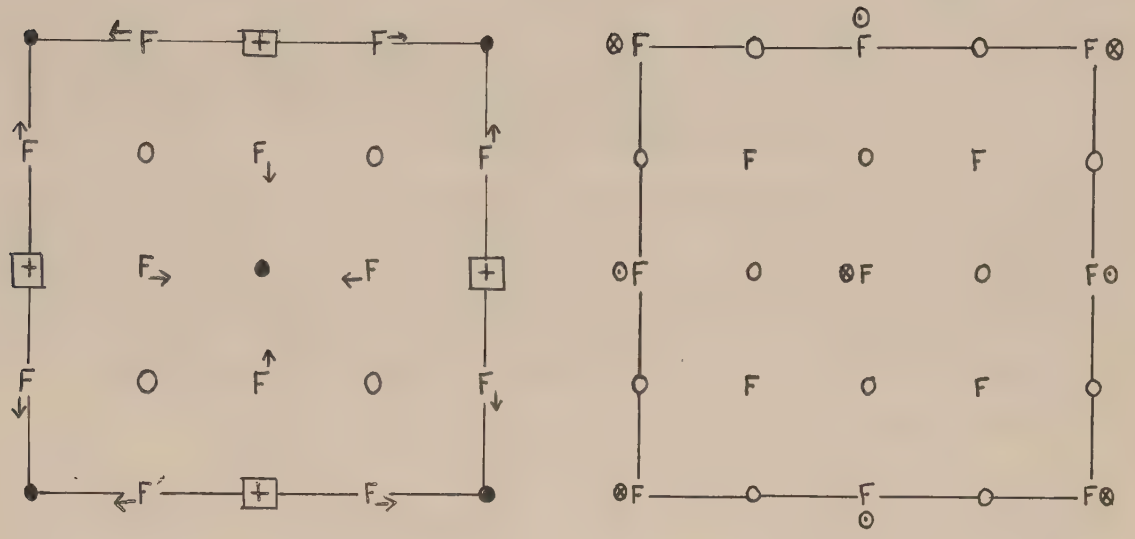
Un seul paramètre n'est pas fixé : la coordonnée x de vingt quatre atomes de fluor. Nous avons ajusté ce paramètre à partir des intensités mesurées des réflexions (h k 1) et (h k 3). L'affinement réalisé par la méthode des moindres carrés a conduit à la valeur x = 0,238 et le facteur de reliabilité calculé pour les strates 1 et 3 est alors R = 0,24. Nous avons porté dans le tableau suivant les valeurs des facteurs de structure calculées à partir de cette valeur de x et les valeurs déduites des mesures d'intensité corrigées du facteur de Lorentz, du facteur de polarisation et d'un facteur de température de Debye-Waller.

h k l	F observé	F calculé x = 0,238	h k l	F observé	F calculé x = 0,238
111	16	14,5	571	4	3,4
131	11	8	591	7	6,6
151	14	12	771	1	0,7
171	1	2,6	333	1	0,4
191	6	7	353	7	5
331	1	3,5	373	1	0,4
351	7	8	393	3	3,6
371	1	0,6	553	6	7,5
391	7	5,2	573	1	1,8
551	7	10,5			

Les réflexions h k l sont indexées dans la maille correspondant à la structure de la phase II (a = 8,20 Å)

La valeur x = 0,238 correspond à un déplacement de 0,10 Å des atomes de fluor qui sont voisins d'atomes de magnésium, en direction de ceux-ci, donnant une distance F-Mg=1,95 Å.

L'arrangement des atomes aux niveaux 0 et $\frac{1}{4}$ est représenté sur le croquis ci-dessous.



niveau 0 niveau $\frac{1}{4}$

● Mg^{++}

⊞ lacune cationique

○ Li^{+}

$F_{\rightarrow}$ ion fluor F^{-} (la flèche indique la direction du déplacement de cet ion par rapport à la position spéciale voisine)

Etant données les mauvaises conditions expérimentales que nous avons signalées, nous ne pouvons aboutir à une conclusion formelle sur la structure de la phase II. Notre étude montre que les données dont nous avons disposé sont compatibles avec le type de structure introduit par Suzuki pour une phase mixte Na Cl , $Cd\ Cl_2$. Jehanno, au Centre d'études nucléaires de Saclay, a entrepris l'étude d'une phase, de structure a priori identique, existant dans le fluorure de lithium dopé au nickel (a = 8,31 Å dans ce cas).

Les mesures sont faites au diffractomètre à compteur et avec un rayonnement parfaitement monochromatique. D'autre part l'étude est favorisée par le fait que la concentration de la phase mixte LiF, Ni F_2 dans le fluorure de lithium peut être plus grande que dans le cas du magnésium.

3-2.4. Rapport des volumes occupés dans le cristal par les deux phases en présence: fluorure de lithium et phase mixte LiF, Mg F_2.

Pour déterminer ce rapport, il faut comparer, sur un même cliché, les intensités des réflexions données par la phase mixte, à celles, beaucoup plus fortes, que donne le fluorure de lithium. Nous avons pour cela interposé contre le film, à l'emplacement de la strate équatoriale une bande d'aluminium d'épaisseur z = 0,31 mm, ayant un facteur d'absorption :

$$\exp -\mu z = 60$$

Pour un faisceau incident donné les termes :

$$A_{hkl} = \frac{\left(I_{hkl\ obs.}\right)\sqrt{1 - \frac{\sin^2\mu}{\sin^2 2\theta}}\quad \frac{2\sin 2\theta}{1+\cos^2 2\theta}}{F^2_{hkl}}$$

relatifs à chaque reflexion sont proportionnels au volume de cristal diffractant (36).

Nous avons calculé la moyenne des valeurs de A relatives, d'une part aux réflexions données par le fluorure de lithium sur la strate équatoriale, d'autre part aux réflexions données par la phase mixte sur les strates impaires.

Nous aboutissons au rapport

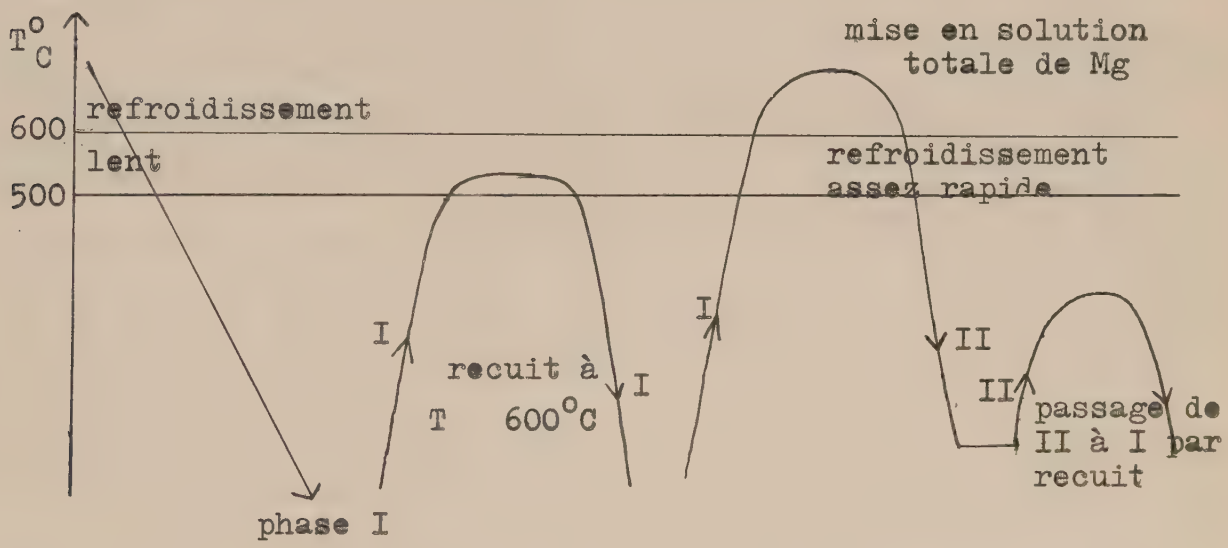
$$\frac{\text{volume occupé par la phase mixte}}{\text{volume occupé par le fluorure de lithium}} \simeq \frac{1}{10}$$

pour des échantillons dont la concentration atomique en magnésium est un peu supérieure à 1 %. Ce résultat conduit bien à attribuer à la phase II la composition chimique à laquelle correspond l'hypothèse faite sur la structure.

3-2.5. Préprécipitation

Nous avons réalisé des trempes très rapides en faisant tomber directement le cristal, du four où il était porté à 600° environ dans l'eau froide. Le cristal est toujours cassé en très petits morceaux inutilisables pour des expériences de relaxation ou de diffusion des rayons X aux petits angles mais dont nous pouvons réaliser des clichés aux rayons X par cristal tournant. Aucune des deux phases I et II n'est observable ; le cristal a donc été trempé à partir d'un état où la mise en solution du magnésium est totale et le passage par le domaine de température dans lequel la phase II peut se former au refroidissement a été trop rapide pour que sa formation ait lieu. L'existence de préprécipitation semble probable mais son observation nécessite une étude avec un rayonnement X monochromatique que nous n'avons pas faite.

Le schéma suivant résume les conditions d'existence des phases I et II



4.- RELATION ENTRE L'EXISTENCE DE PRECIPITES ET LA RELAXATION DIELECTRIQUE

Nous avons étudié la relaxation diélectrique, dans un même cristal, lorsqu'il contient la phase I ou la phase II. Aucune différence significative n'est observable en dehors d'une

légère diminution irréversible des pertes mesurées au cours des chauffages au-dessus de 550°C. Cet effet est certainement dû à l'élimination de magnésium par ces échantillons puisque l'on observe un léger dépôt d'oxyde de magnésium à la surface après ces recuits.

Les défauts ponctuels dipolaires donnant lieu à la relaxation n'existent que dans la phase principale, le fluorure de lithium, qui occupe 98 à 99 % du volume quand la phase I est présente seule, 90 % environ lorque c'est la phase II qui existe. Il semble donc que la solubilité du magnésium à l'état de défauts ponctuels dans le réseau du fluorure de lithium ne dépende pas de la forme sous laquelle sont groupés les atomes de magnésium en excédent.

La concentration limite en défauts ponctuels, déduite des valeurs ε''_M, est comprise entre 5.10^{-4} et 10^{-3} alors que les précipités ne sont observables au microscope et par diffraction des rayons X dans les cristaux contenant au moins une concentration atomique de 5.10^{-3} en magnésium. Lorsque la concentration a une valeur intermédiaire, il existe des groupements non dipolaires de magnésium dont la mise en évidence pose un problème difficile ; ils sont en trop petite quantité pour être étudiés par diffusion des rayons X, en raison particulièrement du petit numéro atomique du magnésium.

CHAPITRE V

GROUPEMENT DES DEFAUTS DIPOLAIRES

1.- TRANSFORMATION DES DEFAUTS DIPOLAIRES PAR RECUIT

1-1- MISE EN EVIDENCE

Nous avons déjà indiqué que les échantillons refroidis lentement à partir de la température de cristallisation ne présentent pas le phénomène de relaxation diélectrique observable dans les lames refroidies rapidement. Cela prouve que le défaut dipolaire Mg^{++} $\boxed{Li^{+}}$ se transforme au cours d'un recuit à température suffisamment élevée.

Aucun autre domaine de pertes diélectriques n'apparaît dans la gamme des fréquences que nous pouvons explorer, lors que les pertes associées à la relaxation du dipôle Mg^{++} $\boxed{Li^{+}}$ disparaissent. On peut donc penser que ce défaut se transforme en un autre type de défaut, non dipolaire. En effet si le recuit conduisait, par association de dipôles élémentaires Mg^{++} $\boxed{Li^{+}}$ à un groupement ayant un moment électrique non nul, l'orientation de ce nouveau dipôle dans un champ électrique se ferait encore par le mouvement du même élément, une lacune $\boxed{Li^{+}}$, autour d'un pivot de charge apparente positive, moins mobile ; le temps de relaxation et l'énergie d'activation associés à la relaxation de ce dipôle en champ alternatif auraient donc certainement des valeurs voisines de celles qui ont été déterminées pour le dipôle Mg^{++} $\boxed{Li^{+}}$. Le phénomène de relaxation devrait donc être observable à l'intérieur des domaines de température et de fréquence explorées.

1-2- REALISATION DES RECUITS

Par un chauffage à température suffisamment élevée ($t > 300^{\circ}C$) suivi de refroidissement rapide, l'échantillon est

mis dans l'état où il contient une grande concentration en défauts dipolaires. Il est porté ensuite à la température à laquelle nous voulons réaliser le recuit isotherme. Nous voulons ensuite suivre la variation de ε''_M au cours du recuit, soit $\varepsilon''_M(\theta)$, θ étant la température du recuit. CHaque détermination de ε''_M nécessite la mesure de ε'' pour plusieurs fréquences entourant la fréquence pour laquelle la valeur maximum ε''_M est atteinte à la température de la mesure. Ces mesures demandent dix minutes environ. Cela crée une difficulté lorsque la variation des pertes diélectriques ne peut pas être considéréecomme négligeable pendant cette durée. Nous devons, dans ce cas, corriger les mesures $\varepsilon''(\omega)$ faites à des instants un peu différents pour tenir compte de cette évolution. Nous faisons cette correction par interpolation sur les courbes $\varepsilon'' = f(\theta)$ tracées séparément pour chaque fréquence de mesure. La correction faite, nous pouvons donc tracer des spectres $\varepsilon''(\omega)$ attribués à un instant θ donné du recuit. La figure 9 représente une série de courbes $\varepsilon''(\omega)$ obtenues ainsi au cours d'un recuit à 55°C. Nous constatons, sur cette série de courbes, que la fréquence de ε''_M reste sensiblement constante au cours du recuit isotherme. Dans toutes les expériences, on observe un déplacement de la fréquence de ε''_M vers les grandes fréquences un peu supérieur à l'incertitude sur sa détermination sur un spectre donné $\varepsilon''(\omega)$. Malgré cette petite variation, l'énergie d'activation et le terme préexponentiel à associer au phénomène restent compris entre les limites déterminées au chapitre IV. D'autre part, le phénomène satisfait bien à une relation de Debye tant que ε'' est assez grand pour que la comparaison du spectre expérimental à une courbe de Debye soit significative.

Nous avons dû réaliser les recuits de deux façons différentes suivant les températures auxquelles ils sont effectués.

1-2.1. Recuits à $t < 100°C$

Le cristal, après le chauffage à haute température, ($t > 300°C$) est placé directement dans la cellule de mesure maintenue à la température à laquelle le recuit doit avoir lieu. Les mesures de pertes diélectriques sont donc faites au cours du recuit.

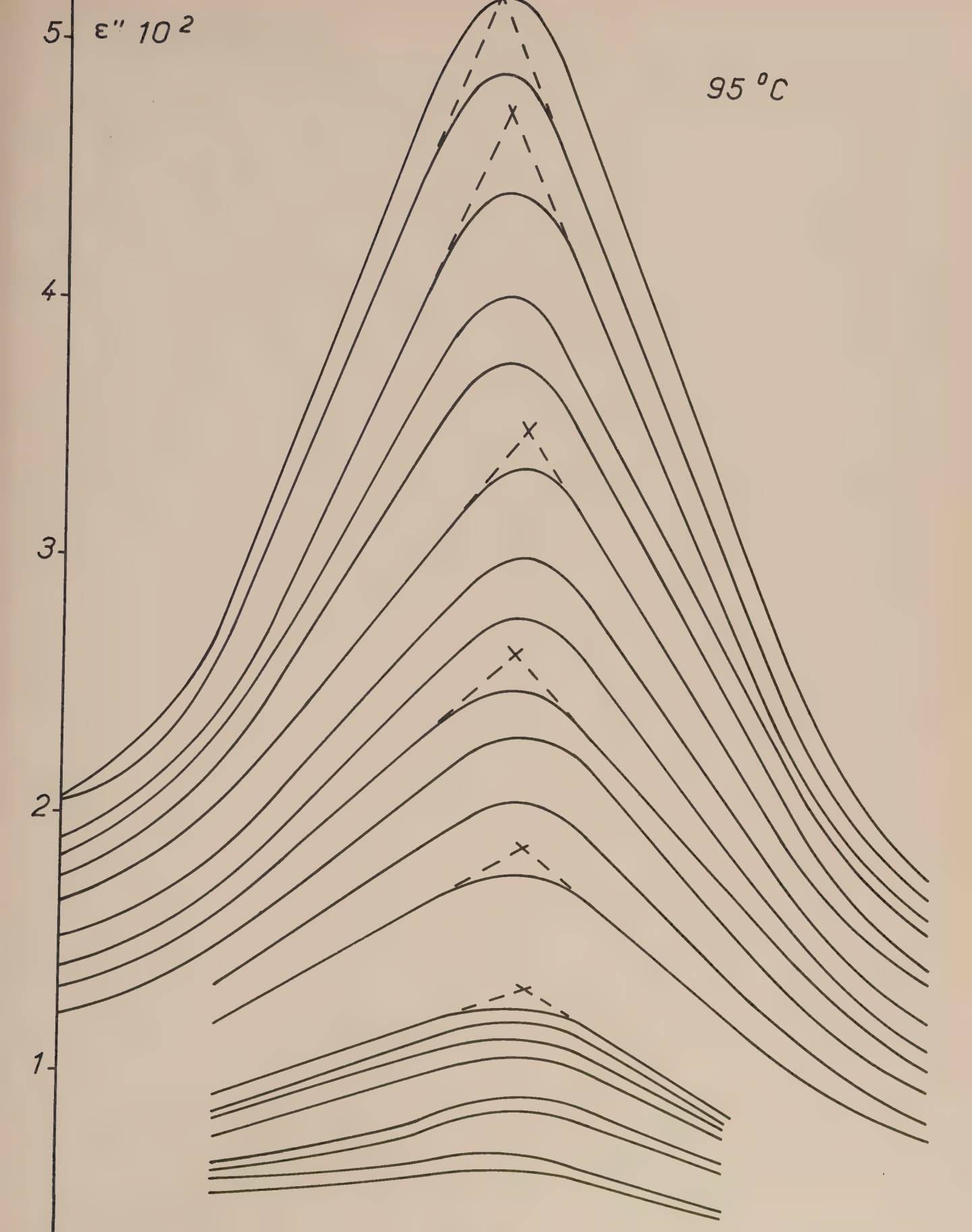


Fig. 7

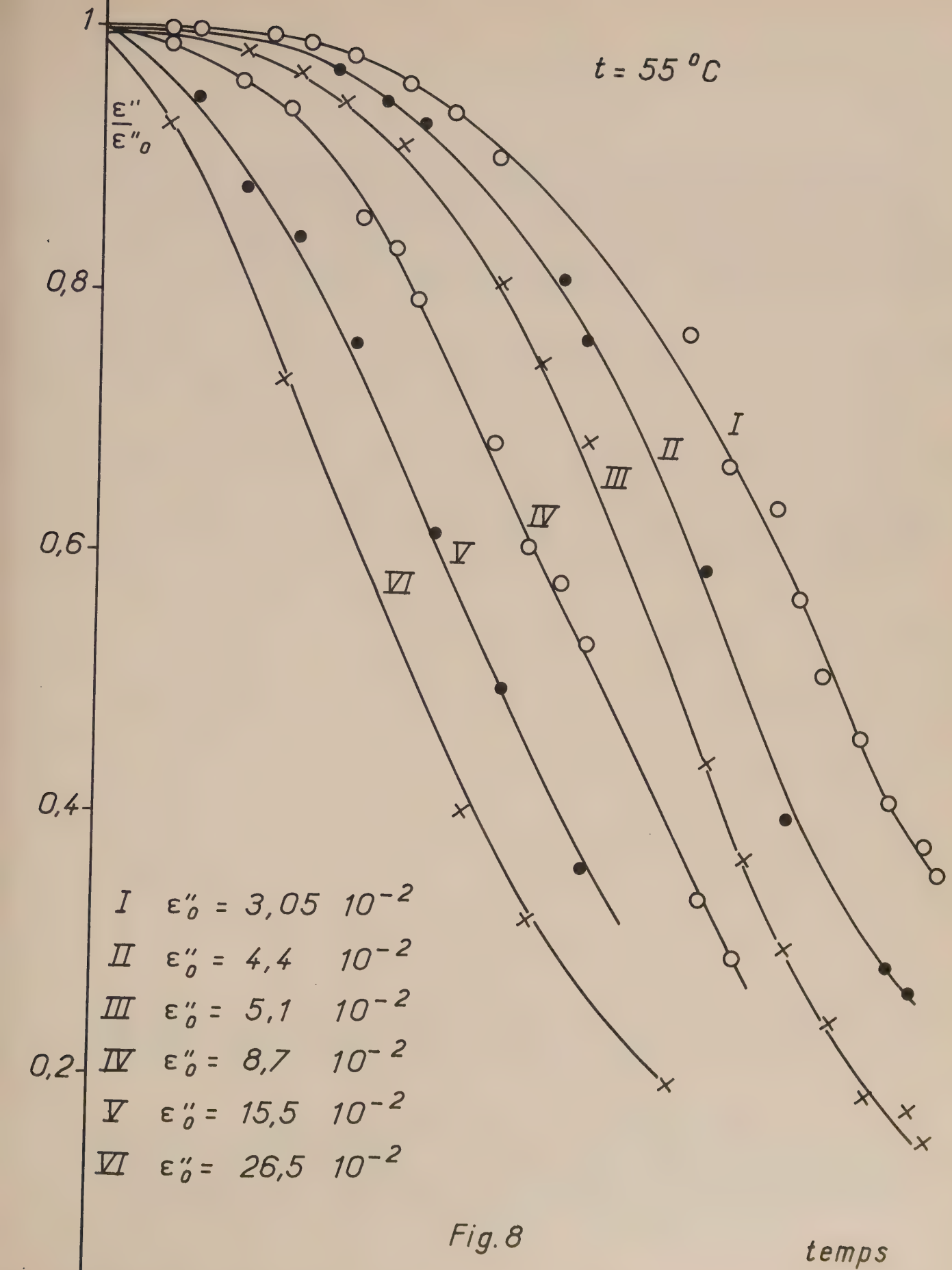

t = 55 °C
ε''/ε''0
1
0,8
0,6
0,4
0,2
I
II
III
IV
V
VI
I ε''0 = 3,05 10-2
II ε''0 = 4,4 10-2
III ε''0 = 5,1 10-2
IV ε''0 = 8,7 10-2
V ε''0 = 15,5 10-2
VI ε''0 = 26,5 10-2
6 mn
1h
10h
100 h
temps

Fig. 8

A la température ordinaire, la transformation des défauts dipolaires est très lente et pratiquement inobservable (même après plusieurs mois, la valeur des pertes diélectriques n'est pratiquement pas modifiée). La cinétique de la transformation peut être étudiée à partir de 50°C environ. Au dessus de 70°C on doit tenir compte de l'évolution du cristal au cours de la mesure, pendant les premières heures du recuit.

Pour chaque température de recuit, on trace la courbe $\frac{\varepsilon''_M(\theta)}{\varepsilon''_M(0)}$ qui traduit la variation relative de la concentration en défauts dipolaires. Nous verrons plus loin les difficultés qui apparaissent souvent dans la détermination de $\varepsilon''_M(0)$.

La figure 8 représente des courbes obtenues pour la même température de recuit (55°C) mais pour des concentrations initiales en défauts dipolaires différentes, données par le tableau suivant :

	I	II	III	IV	V	VI
$\varepsilon''_0 = \varepsilon''_M(0)$ x 10^2	3,05	4,4	5,1	8,7	16,5	26,5
C_0 = concentration à l'instant 0	$5{,}8.10^{-5}$	$8{,}3.10^{-5}$	$9{,}6.10^{-5}$	$1{,}6.10^{-4}$	$3{,}1.10^{-4}$	5.10^{-4}

1-2.2. Recuits à t > 100°C

Le recuit ne peut plus être réalisé directement dans la cellule de mesure puisque nous avons montré que les mesures de relaxation ne sont pas possibles au-dessus de 100°C à cause de la trop grande conductivité électrique.

Nous opérons donc de la façon suivante : le recuit est réalisé dans un four maintenu à une température fixe. Pour chaque mesure, le cristal est transporté dans la cellule dont la température est fixée à une valeur de 50°C environ. Cette température de mesure est choisie pour plusieurs raisons :

- la fréquence pour laquelle la valeur ε''_M des pertes est atteinte est de l'ordre de 500 cycles ; c'est le domaine de fréquences dans lequel la sensibilité des mesures est la meilleure.

- la conductibilité est très faible et la correction peut donc être précise.

- l'évolution des pertes diélectriques est absolument négligeable pendant les dix ou quinze minutes nécessaires à la mesure. Cela revient à dire que nous pourrons considérer la durée de la mesure comme une simple interruption du recuit.

Il reste cependant, à chaque mesure, une incertitude due à l'évolution du cristal au cours du refroidissement depuis la température de recuit, jusqu'à la température de mesure et au cours de la mise à l'équilibre thermique dans le four après la mesure. Cela donne, sur la durée de chaque période de recuit, une incertitude supplémentaire de deux minutes environ qui est très gênante au début du recuit, lorsque la cinétique d'évolution est très rapide ; elle interdit pratiquement d'effectuer des recuits de durée inférieure à dix minutes.

1-3- ASPECT GENERAL DES CINETIQUES

Les recuits aux températures les plus basses (50 à 90° environ) présentent une cinétique simple. Ils aboutissent à un équilibre entre défauts dipolaires et défauts non dipolaires ; la concentration en défauts dipolaires subsistant à l'équilibre croît avec la température du recuit. Nous désignerons cette évolution par le terme "processus de basse température".

Au-dessus de 90°, on commence à voir apparaître, après le palier correspondant à cet équilibre, un second processus qui conduit aussi à un équilibre. L'existence de ce second équilibre n'est pas très apparente sur les cinétiques réalisées entre 100 et 200° C, mais elle est prouvée par le fait qu'un chauffage au-dessus de 300°C environ suivi de refroidissement rapide fait apparaître une grande concentration en défauts dipolaires quelle que soit la durée du chauffage.

Nous allons décrire d'abord les cinétiques faisant intervenir seulement le processus de basse température qui conduit à des résultats quantitatifs. Nous décrirons ensuite les expériences qualitatives réalisées aux températures plus élevées.

Un premier fait nous semble important : la cinétique de transformation du défaut dipolaire, au moins en ce qui concerne le premier processus, est indépendante de la présence d'atomes de magnésium sous forme de gros précipités dans le cristal. En effet les cinétiques observées sont les mêmes sur tous les échantillons ayant la même concentration initiale en dipôles quelle que soit leur concentration totale en magnésium ; d'autre part nous observons aussi la même cinétique si nous effectuons le recuit après un chauffage à 400°-500°C qui maintient les gros precipités sous forme de fluorure de magnésium quadratique, ou après un chauffage à 600°C suivi de refroidissement rapide qui permet la formation de la phase mixte en surstructure dans le fluorure de magnésium.

On peut donc dire que la cinétique de transformation des défauts dipolaires est complètement caractérisée par la température à laquelle est réalisé le recuit et par la concentration initiale en défauts dipolaires. Ceci permet d'étudier les cinétiques en utilisant les résultats habituels de la cinétique chimique.

2.- ETUDE DU PROCESSUS DE BASSE TEMPERATURE

2-1- EXISTENCE ET DETERMINATION D'UN ORDRE POUR LA CINETIQUE

On peut définir un ordre n si la cinétique peut être décrite par une relation de la forme :

$$-\frac{dc}{d\theta} = k(T)C^n$$, C étant la concentration en défauts dipolaires à l'instant θ.

Si on appelle C_o la concentration à l'instant choisi comme instant initial de la cinétique ($\theta = 0$), on obtient par intégration :

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_o^{n-1}}\right) = k(T)\,\theta$$

On peut faire intervenir la fraction $y = \frac{C}{C_o}$ de dipôles non transformés au temps θ.

Cela donne : $\frac{1}{(n-1)C_o^{n-1}} \left[\frac{1}{y^{n-1}} - 1 \right] = k(T)\,\theta$

Cette expression montre que la courbe $y = f(\log \theta)$ est caractéristique de l'ordre n à une translation près parallèlement à l'axe des temps. La première condition à vérifier sur les courbes expérimentales pour pouvoir définir un ordre est donc que les cinétiques réalisées à différentes températures ou pour différentes concentrations initiales soient représentées, dans le système d'axes (y, $\log \theta$) par des courbes parallèles.

2-1.1. Détermination de l'ordre au cours d'un recuit

Il s'agit de se rendre compte si chaque courbe a bien une équation de la forme :

$$\frac{1}{y^{n-1}} - 1 = \alpha\,(T, C_o, n)\,\theta_y$$

en appelant θ_y le temps au bout duquel la fraction de défauts dipolaires encore présente est y.

Nous reportons ici le calcul fait pour les cinétiques I, II et III de la figure 8, réalisées à 55°C et pour les cinétiques de la figure 9 réalisées à 71, 86 et 95°C. Nous comparons dans le tableau suivant les valeurs de :

$$\left(\frac{1}{y^{n-1}} - 1 \right)$$ calculées pour des valeurs de y

choisies avec un pas de 0,1 (y = 0,1 - 0,2 ...) pour les valeurs éventuelles de l'ordre : n = 2, 3 ou 4, aux temps observés expérimentalement pour les mêmes valeurs de y.

Dans la partie la plus significative des cinétiques ($0,4 < y < 0,8$), on peut dire que cette comparaison conduit à attribuer à la cinétique un ordre tel que $\boxed{2,5 < n < 3,2}$. Il est évident que cette détermination doit utiliser seulement les parties des courbes parallèles entre elles à l'exclusion des fins de cinétique où l'intervention de la réaction inverse augmente la valeur apparente de l'ordre.

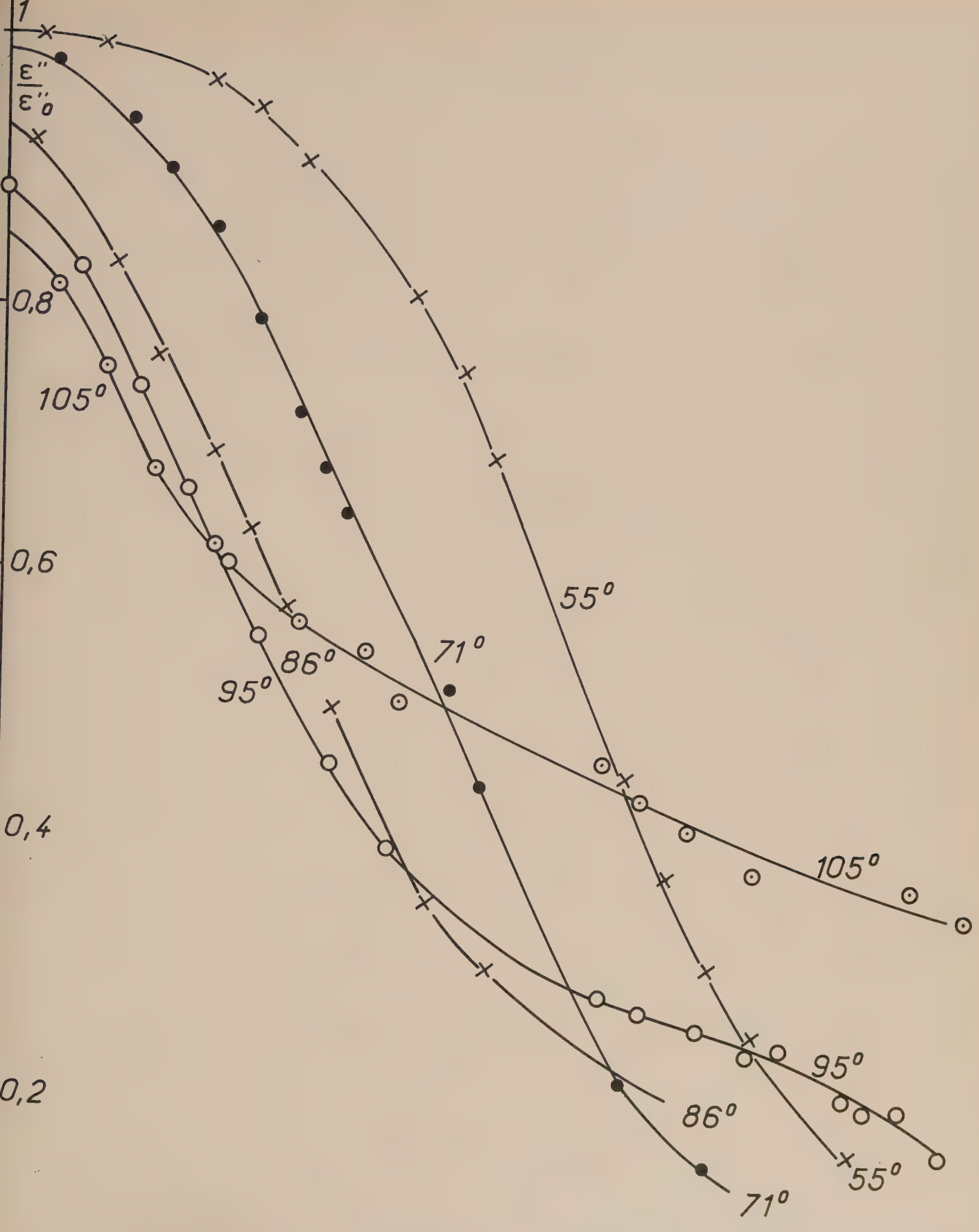


Fig. 9

y	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
ordre 2	1	2,3	3,9	6,1	9,1	13,6	21,4	36,4	82
ordre 3	1	2,35	4,35	6,6	12,5	22	42	100	410
ordre 4	1	2,55	5,1	9,8	19	39,5	97	335	2700
55°C I	1	2,4	4,8	7,5	13,5	24			
55°C II	1	2,4	4,3	7,7	12,7	21	45		
55°C III	1	2,3	4,2	6,9	11,8	19	35	80	
71°C	1	2,2	3,9	6	10,5	17	30	60	
86°C	1	2	3,7	6,4	11	18			
95°C	1	2,3	4	6,8	12,5	26			

Dans les trois premières lignes, nous avons porté les valeurs théoriques de :

$$\frac{\theta_y}{\theta_{0,9}} = \frac{\frac{1}{y^{n-1}} - 1}{\frac{1}{0,9^{n-1}} - 1}$$

calculées pour les ordres 2,3 et 4. Dans la suite du tableau nous avons porté pour chacune des cinétiques les valeurs expérimentales $\theta_y / \theta_{0,9}$.

2-1.2. Détermination de l'ordre par comparaison des cinétiques relatives à des concentrations initiales différentes

Pour les cinétiques I, II .... correspondant à des concentrations initiales C_{oI}, C_{oII} ...., l'existence d'un ordre se traduit par le fait que les temps θ_I, θ_{II} ... nécessaires pour que la fraction de dipôles restant atteigne la valeur y, satisfont aux relations :

$$\theta_I(y) \times (C_{oI})^{n-1} = \theta_{II}(y) \times (C_{oII})^{n-1} = \ldots \theta_N(y) \times (C_{oN})^{n-1}$$

soit: $$\frac{\theta_I(y)}{\theta_N(y)} = \left(\frac{C_{oN}}{C_{oI}}\right)^{n-1}$$

Nous avons porté dans les premières lignes du tableau suivant les valeurs de :

$$\left(\frac{C_{ox}}{C_{oN}}\right)^{n-1} = \left(\frac{\varepsilon''_{oI}}{\varepsilon''_{oN}}\right)^{n-1}$$

calculées pour les valeurs 2, 3 et 4 de n.

Dans les lignes suivantes nous avons porté les rapports $\frac{\theta_N}{\theta_I}$ déduits des valeurs expérimentales θ_I, θ_{II} ... pour les valeurs y = 0,4, y = 0,6, y = 0,8. L'échantillon III donne des résultats un peu différents de ceux que donnent les autres échantillons. Nous pensons que cela résulte d'une mauvaise détermination de la concentration initiale. On peut attribuer aux autres cinétiques un ordre compris entre les limites :

$$2{,}6 < n < 3{,}2$$

De ces déterminations, on peut conclure que, s'il est entier, l'ordre de la réaction à la valeur n = 3, l'expérience conduisant à une valeur n = 2,9 ± 0,3. Il nous semble que l'intérêt

principal de cette détermination est le fait qu'elle élimine la possibilité d'un ordre égal à un ou deux, valeurs qui auraient pu conduire à des interprétations simples du processus de transformation.

recuit	I	II	III	IV	V	VI
$\varepsilon''_o = \varepsilon''_M(\theta=o)$ x 10^2	3,04	4,42	5,12	8,7	16,5	26,5
$\frac{\varepsilon''_o(I)}{\varepsilon''_o}$ ordre 2	1	0,69	0,59	0,35	0,18	0,11
$\left[\frac{\varepsilon''_o(I)}{\varepsilon''_o}\right]^2$ ordre 3	1	0,48	0,35	0,12	0,035	0,013
$\left[\frac{\varepsilon''_o(I)}{\varepsilon''_o}\right]^3$ ordre 4	1	0,33	0,21	0,045	0,006	0,002
$\theta(y=0,8)$	1	0,47	0,26	0,11	0,05	0,027
$\theta(y=0,6)$	1	0,43	0,22	0,11	0,042	0,020
$\theta(y=0,4)$	1	0,43	0,21	0,11	0,045	0,021

2-2- ENERGIE D'ACTIVATION ASSOCIEE AU PROCESSUS DE TRANSFORMATION DU DEFAUT DIPOLAIRE

La relation décrivant la cinétique de transformation des défauts dipolaires fait intervenir un facteur k(T), dépendant de la température du recuit.

Si nous considérons une série de cinétiques réalisées, comme sur la figure 9, à des températures différentes, pour une même concentration initiale en défauts dipolaires*, nous pouvons déterminer le facteur k(T). Nous avons vérifié qu'il est de la forme $k(T) = B \exp -\frac{\Delta E}{kT}$. ΔE est donc l'énergie d'activation de la transformation.

La détermination ne nécessite pas la connaissance de l'ordre de la réaction, ni celle de la valeur absolue de la concentration initiale en défauts dipolaires, à condition seulement que celle-ci soit la même pour toutes les cinétiques. On a en effet :

$$\frac{K(T)}{K(T')} = e^{-\frac{\Delta E}{k}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right]} = \frac{\theta_y}{\theta'_y} \quad \text{soit } \theta_y \times \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \text{constante}$$

Nous portons Log θ_y pour une valeur donnée de y en fonction de $\frac{1}{T}$. La figure 10 représente les droites ainsi obtenues pour les valeurs de y : y = 0,8, y = 0,6 et y = 0,4. Cela donne pour ΔE :

$$\boxed{\Delta E = 0{,}76 \pm 0{,}04 \text{ eV}}$$

Nous pouvons déterminer le terme préexponentiel B dans l'expression :

$$K(T) = B \exp -\frac{E}{kT}$$

, mais cela nécessite que nous connaissions la valeur absolue de la constante K à chaque température.

---

* Il est impossible d'obtenir des concentrations en défauts dipolaires absolument identiques après avoir effectué le même traitement thermique. On se ramène à des concentrations initiales identiques en décalant l'instant 0 de la cinétique pour les cristaux dont la concentration en dipôles est la plus grande par rapport à l'instant réel auquel a été réalisée la trempe. Cette méthode est justifiée par le fait que les cinétiques sont identiques quelle que soit l'état du magnésium dans l'échantillon.

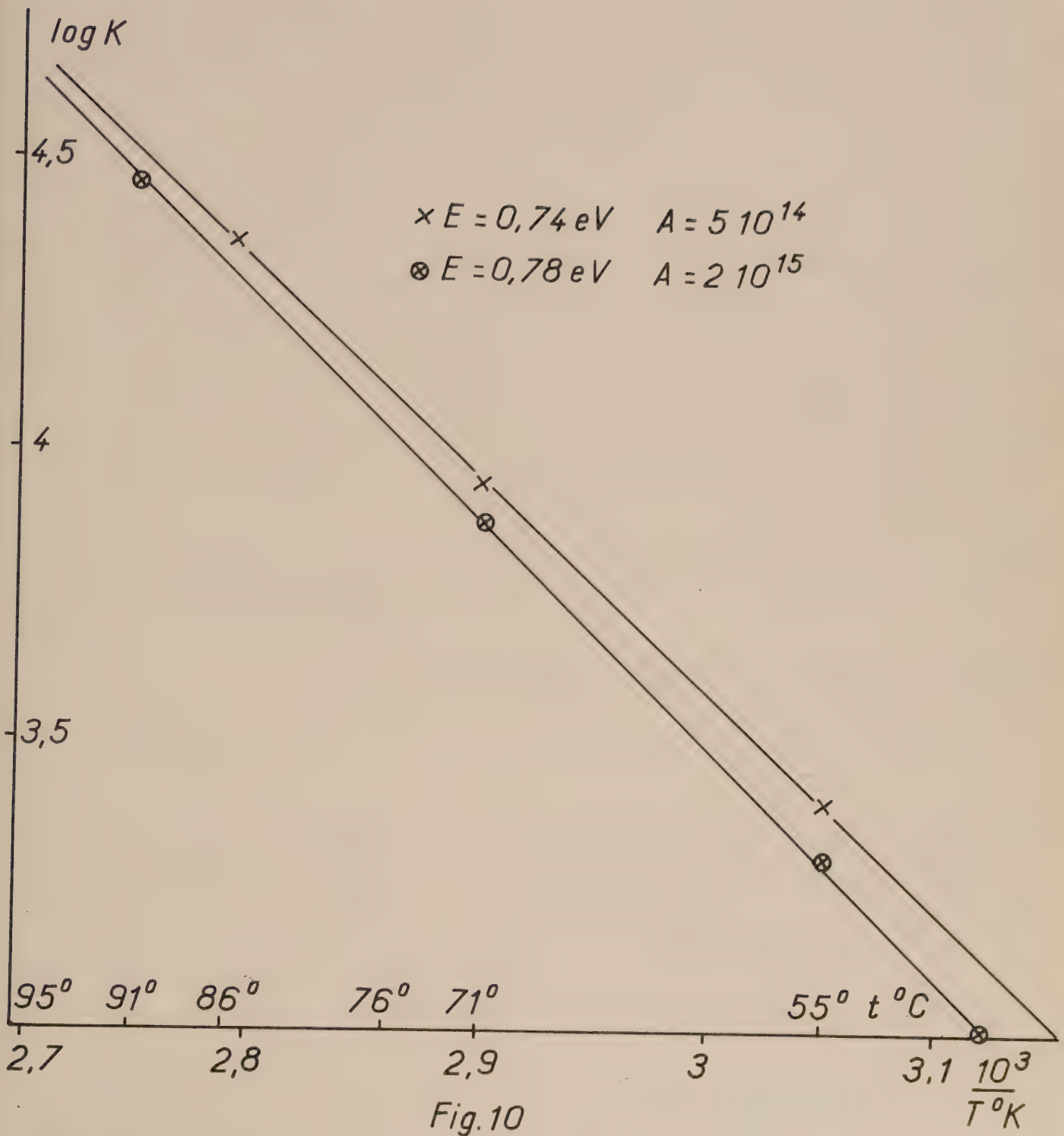

log K
4,5
4
3,5
× E = 0,74 eV A = 5 10^14
⊗ E = 0,78 eV A = 2 10^15
95° 91° 86° 76° 71° 55° t °C
2,7 2,8 2,9 3 3,1 10^3/T °K

Fig. 10

La précision sur B est très mauvaise à cause de l'imprécision sur les valeurs de n et C_o, et surtout parce que l'incertitude sur ΔE donne une incertitude très grande sur le facteur $\exp -\frac{\Delta E}{kT}$

On aboutit, pour toutes les cinétiques étudiées à

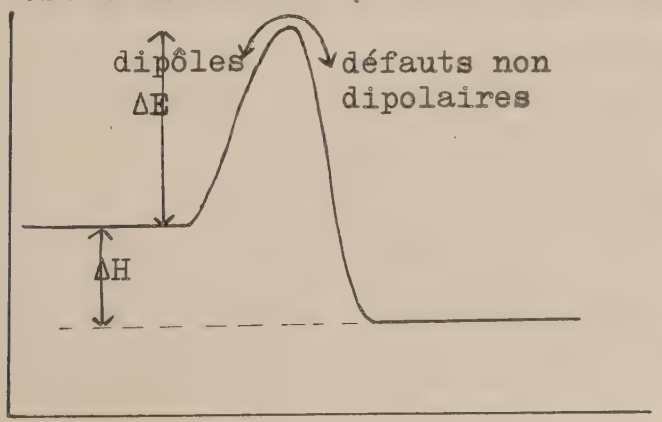
$$3.10^{14} < B < 3.10^{15}\ s^{-1} \qquad \text{en prenant } n = 3$$

La valeur trouvée pour l'énergie d'activation semble bien correspondre à l'énergie d'activation pour la diffusion d'une lacune $\boxed{Li^+}$ libre, déterminée par les mesures de conductivité(34), on a l'énergie d'activation sans doute très voisine, pour la diffusion d'un dipôle $Mg^{++}\ \boxed{Li^+}$. Elle est supérieure à l'énergie d'activation trouvée pour le saut de la lacune $\boxed{Li^+}$ autour de l'ion Mg^{++} supposé fixe. (E = 0,63 eV). Cette différence entre les deux énergies d'activation semble exister aussi dans les autres halogéniures alcalins étudiés. (K Cl / Ba^{++} ou Sr^{++} et Na Cl / Ca^{++})(18)

2-3- ETUDE DE L'EQUILIBRE ENTRE DEFAUTS DIPOLAIRES ET DEFAUTS NON DIPOLAIRES

Le premier processus de transformation du défaut dipolaire $Mg^{++}\ \boxed{Li}$ conduit à un équilibre correspondant à une proportion de dipôles d'autant plus grande que la température est plus élevée.

La variation de cette proportion de dipôles à l'équilibre en fonction de la température de recuit, permet théoriquement le calcul de l'enthalpie libre de la transformation, c'est-à-dire de ΔH (voir schéma ci-dessous).



Si la transformation peut se représenter par :

$$\alpha\ D \Longleftrightarrow A$$

D représentant les dipôles isolés

A les groupes non dipolaires, la loi d'action de masse s'écrit :

$$K = C \exp + \frac{\Delta H}{kT} = \frac{1 - x}{\alpha x^{\alpha}}$$

x est la fraction de dipôles subsistant à l'équilibre ; ΔH est l'enthalpie correspondant à la formation d'un groupe A. Il faut donc pour calculer l'enthalpie ΔH_D correspondant à la transformation d'un dipôle, faire une hypothèse sur la "molécularité" de la transformation, qui n'est pas nécessairement égale à l'ordre de la cinétique. On aura :

$$\frac{1}{\alpha} \text{ Log } (1-x) - \text{Log } x = C + \frac{\Delta H_D}{kT}$$

Nous envisagerons les cas $\alpha = 2$ et $\alpha = 3$, c'est-à-dire la formation de groupes de deux ou trois dipôles.

Pour fixer la valeur de x, il faut connaître la concentration en dipôles à l'instant 0 de la cinétique, c'est-à-dire lorsqu'il n'y avait encore aucun groupement A. C'est là qu'est la difficulté principale.

Lorsqu'il s'agit de cristaux peu dopés, la concentration initiale en dipôles est certainement peu différente de celle qui est effectivement mesurée au début du recuit. Dans les échantillons très dopés, au contraire, nous savons qu'une trempe plus efficace que celles que nous pouvons réaliser avant les recuits, peut donner un nombre de dipôles beaucoup plus grand (3 fois au moins, voir Chap. IV). En choisissant cette concentration initiale, les calculs d'A. Tardieu (33) conduisent à des valeurs :

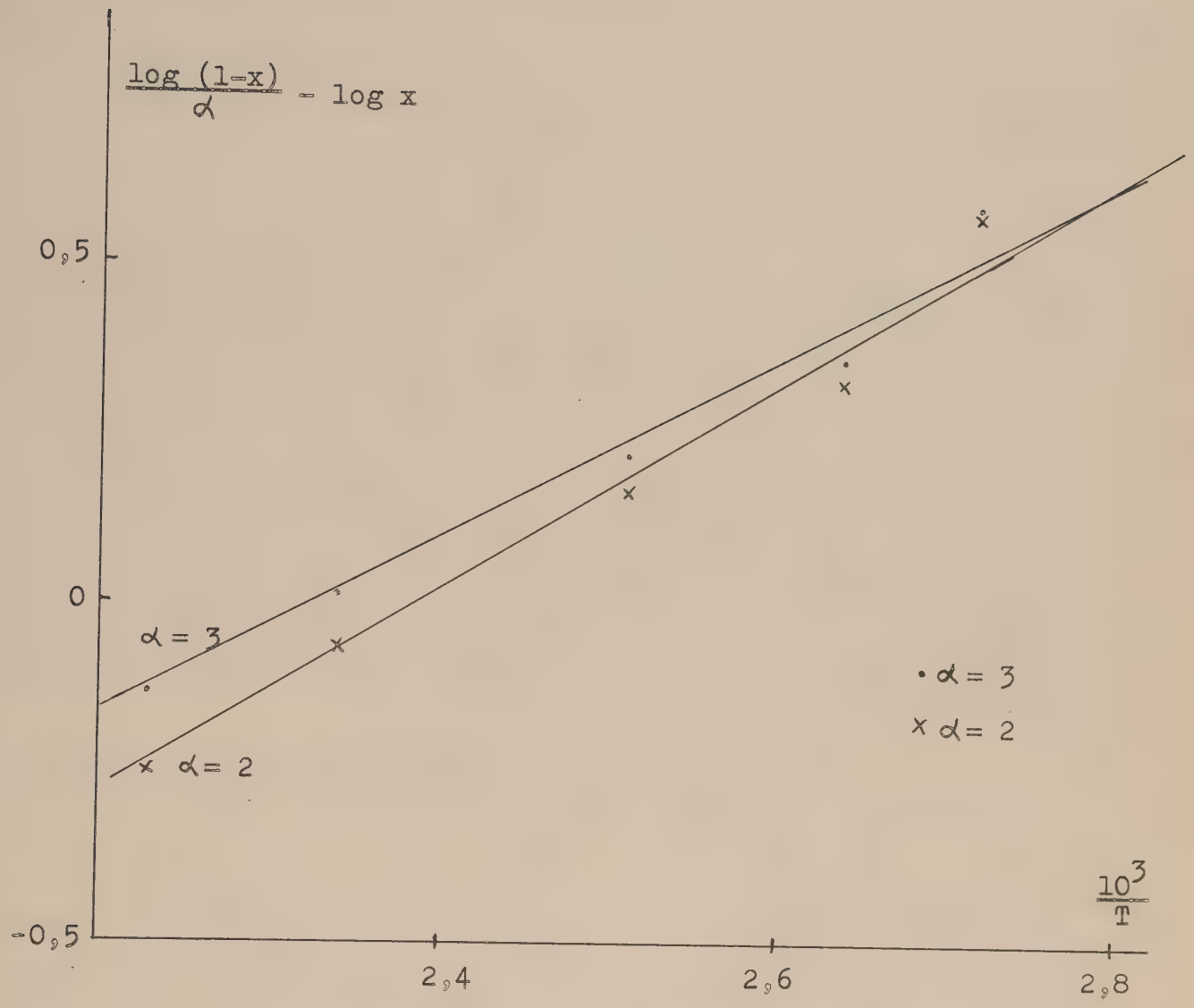
$$\Delta H_D = 0{,}18 \text{ eV si } \alpha = 3 \; ; \quad \Delta H_D = 0{,}22 \text{ eV si } \alpha = 2$$

Cela suppose que l'évolution rapide qui s'opère au cours du refroidissement, dans le cas des trempes douces, conduiseà des groupements A et non à un autre type d'association.

Nous reportons ici le calcul de ΔH_D auquel conduisent les cinétiques représentées sur les figures 9 et 11 pour les échantillons dont la concentration en magnésium est de l'ordre de 10^{-4}. Les valeurs de $\left[\frac{1}{\alpha} \text{ Log } (1-x) - \text{Log } x\right]$ en fonction de $\frac{1}{T}$ sont portées sur la figure suivante. Cela donne :

$$\Delta H_D \simeq 0{,}25 \text{ eV si } \alpha = 3 \; ; \quad \Delta H_D \simeq 0{,}30 \text{ eV si } \alpha = 2$$

La valeur absolue de ΔH est déterminée avec une mauvaise précision (0,05 eV) mais la différence entre les valeurs obtenues en posant les hypothèses $\alpha = 3$ et $\alpha = 2$, dépend peu de ces valeurs absolues.



T°C	$\frac{10^3}{T}$	x	1-x	$\frac{\log(1-x)}{3} - \log x$	$\frac{\log(1-x)}{2} - \log x$
95	0,72	0,25	0,75	0,56	0,54
105	2,64	0,35	0,65	0,40	0,36
125	2,54	0,48	0,52	0,22	0,17
150	2,34	0,67	0,33	0,02	- 0,06
175	2,23	0,80	0,20	- 0,13	- 0,25

3.- ETUDE DU PROCESSUS DE HAUTE TEMPERATURE

3-1- RECUITS REALISES APRES TREMPE

Nous n'avons pas pu faire d'étude quantitative précise de ce second processus, les conditions expérimentales étant beaucoup moins favorables que pour le premier processus. En effet il n'est observable qu'au dessus de 100°C et nous avons déjà indiqué que la méthode utilisée alors comporte une incertitude importante sur la durée effective de chaque recuit. D'autre part il n'est pas possible de fixer avec précision l'instant initial de l'évolution puisque ce processus intervient déjà alors que le premier n'est pas terminé ; cela est prouvé par le fait que les paliers correspondant au premier équilibre ne sont jamais horizontaux. Or il est indispensable de pouvoir fixer la valeur de la concentration initiale pour comparer les cinétiques réalisées à des températures différentes ou pour des concentrations différentes. Les réseaux de courbes ne sont pas suffisamment parallèles pour qu'on puisse déterminer un ordre pour la cinétique ni déterminer une énergie d'activation.

Le nombre de dipôles isolés subsistant lorsque le recuit a été suffisamment long est très faible jusqu'à 200°C environ ($C < \frac{C_o}{10}$ pour un recuit à 175° sur un échantillon ayant une concentration $C_o \simeq 10^{-4}$ en dipôles après la trempe). Cependant sur les cinétiques réalisées au-dessus de 200°C, il apparaît bien que le second processus tend vers un équilibre entre précipités et défauts non dipolaires.

3-2- CINETIQUES REALISEES APRES UN RECUIT AU-DESSOUS DE 100°C

Après le recuit au-dessous de 100°C, la concentration en défauts dipolaires est très faible. Si on porte alors le cristal à une température supérieure à 100°C, la concentration en défauts dipolaires augmente en quelques minutes jusqu'à une valeur correspondant à l'équilibre auquel conduit le premier processus à cette température. Ensuite le nombre de dipôles diminue avec une cinétique identique à celle qui est observée pour le second procesus sur un cristal trempé. La figure 11 représente les cinétiques de recuits, réalisés à deux températures voisines, après trempe et après recuit à 80°C.

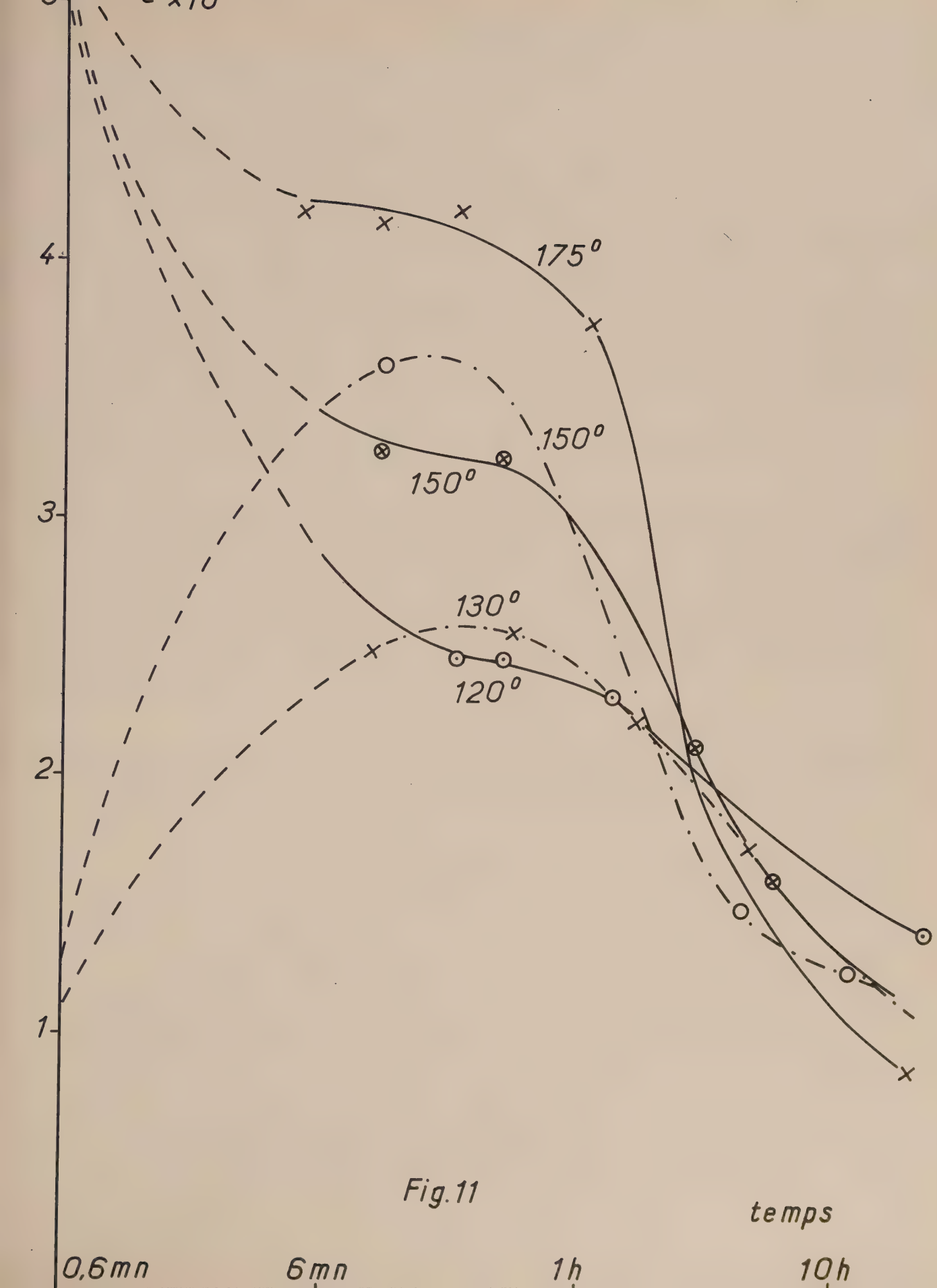


Fig.11

4.- INTERPRETATION DES RESULTATS

4-1- MECANISMES POSSIBLES POUR LE PREMIER PROCESSUS

Nous pensons pouvoir éliminer l'hypothèse d'un mécanisme de groupement des dipôles sur les dislocations. Il est évident, en premier lieu, que le nombre de défauts dipolaires mis en jeu dans la transformation est très supérieur au nombre de sites pouvant les recevoir sur les dislocations. On pourrait alors envisager la formation de régions riches en magnésium et en lacunes autour des dislocations, mais deux faits s'opposent à cette interprétation :

- les cinétiques observées pour ces phénomènes sont généralement d'ordre 1 ou inférieur à 1.

- le groupe de J.S. Dryden (49) a constaté que la dureté des lames de fluorure de lithium n'augmente pas pendant que la diminution du nombre de défauts dipolaires, se fait par le premier processus alors qu'une accumulation sur les dislocations aurait pour effet de les bloquer et par conséquent d'augmenter la dureté des échantillons. Il ne peut s'agir non plus d'une accumulation des dipôles sur des précipités existant puisque la cinétique est indépendante de la présence de précipités dans l'échantillon.

D'autre part, la cinétique ayant un ordre constant au cours de la transformation, il semble peu probable que la diminution du nombre de dipôles soit due à deux phénomènes simultanés différents qui pourraient être la formation :

- de petits précipités identiques par leur structure à ceux qui se forment au cours de la seconde partie de la cinétique et qui seraient donc capables de grossir lorsque la température de recuit est augmentée

- de zones ressemblant aux zones de Guinier-Preston dans les alliages. Dans ces zones la concentration en défauts dipolaires serait grande pour que ceux-ci ne puissent plus s'orienter quand un champ électrique est établi. Ces zones disparaitraient très vite au-dessus de 100° en libérant les dipôles Mg^{++} $\boxed{Li^{+}}$ qui y étaient inclus. Les zones de Guinier-Preston se forment après des trempes réalisées à partir d'une température supérieure à la température d'homogénéisation de l'alliage ; au contraire, le premier processus a lieu dans le fluorure

de lithium dans les lames trempées à partir de 300-400°C alors que la température de mise en solution totale des impuretés est 550°C.

Nous pensons que les cinétiques de basse température doivent s'interpréter à l'aide d'un seul type de groupement des défauts dipolaires, par un mécanisme de diffusion. J.S. Dryden et J.S. Cook qui ont observé des cinétiques identiques dans le fluorure de sodium et le chlorure de potassium contenant des impuretés cationiques divalentes, ont conclu à la formation de groupes de trois dipôles. Ces "trimères" forment des hexagones plans dont les sommets sont des sites cationiques voisins occupés alternativement par un atome de magnésium et une lacune de lithium ; ils sont donc dans les plans (111) du réseau du fluorure de lithium. L'objection principale que l'on peut faire à cette hypothèse est le fait que ce groupement ne peut se réaliser qu'en deux étapes dont la première serait la formation transitoire d'un groupement de deux dipôles alors qu'il est difficile d'imaginer qu'un groupe de deux dipôles ne puisse pas être un arrangement non dipolaires stable. D'autre part nous pouvons remarquer tout de suite que les "trimères" ont une structure absolument différente des phases de précipité observées dans les cristaux très dopés, en particulier de la phase mixte en surstructure dans le fluorure de lithium.

Il serait donc plus satisfaisant de rendre compte des cinétiques observées par un mécanisme de groupement des dipôles deux par deux. Pour que l'ordre puisse être supérieure à deux, il faut que ce groupement se réalise en deux étapes et que ces étapes fassent intervenir séparément les constituants du dipôle Mg^{++} $\boxed{Li^{+}}$. Cette hypothèse est d'autant plus plausible que les résultats récents de conductivité obtenus par M. Adam (34) montrent que la concentration en porteurs libres $\boxed{Li^{+}}$, et par conséquent la proportion de dipôles dissociés, est déjà grande entre 50 et 200°C. Un ion Mg^{++} isolé dans le réseau ne peut pas diffuser ; le seul mécanisme de diffusion possible, s'il n'y a pas de passage par des positions interstitielles, est un mécanisme par lacune. L'ion Mg^{++} ne se déplace donc que lorsqu'il est engagé dans un dipôle. Les lacunes $\boxed{Li^{+}}$ au contraire sont évidemment mobiles.

On peut donc imaginer les étapes :

a) Mg^{++} $\boxed{Li^+}$ + $\boxed{Li^+}$ $\rightleftharpoons$ groupe chargé Mg^{++} $\boxed{Li^+}$ $\boxed{Li^+}$

que nous écrirons D + $\boxed{Li^+}$ $\rightleftharpoons$ C

La concentration en groupement C serait toujours très faible, mais correspondant à l'équilibre de constante d'équilibre

$$K(T) = \frac{[C]}{[D]\left[\boxed{Li^+}\right]}$$

b) Mg^{++} $\boxed{Li^+}$. $\boxed{Li^+}$ + Mg^{++} $\boxed{Li^+}$ $\longrightarrow$ $(Mg^{++}$ $\boxed{Li^+}$ $)_2$ + $\boxed{Li^+}$

groupe de 2 dipôles

$$C + D \longrightarrow A$$

Cette seconde étape, lente, est celle qui détermine la cinétique:

$$\frac{d[D]}{dt} = k\,[C]\,[D] = k\,K\,[D]^2\,\left[\boxed{Li^+}\right]$$

La relation entre les concentrations en dipôles et en lacunes cationiques isolées est déterminée par l'équilibre :

$$Mg^{++}\ \boxed{Li^+} \rightleftharpoons \boxed{Li^+} + Mg^{++}$$

que l'on peut supposer constamment réalisé puisque l'on sait que cette réaction est beaucoup plus rapide que le groupement des dipôles en défauts non dipolaires. On a donc :

$$K'(T) = \frac{\left[Mg^{++}\right]\left[\boxed{Li^+}\right]}{\left[Mg^{++}\ Li^+\right]}$$

Les concentrations $\left[Mg^{++}\right]$ et $\left[\boxed{Li^+}\right]$ sont égales si la concentration en groupes chargés C est négligeable, ce qui donne :

$$\left[\boxed{Li^+}\right]^2 = K'\,[D]$$

soit $$\frac{d[D]}{dt} = k\,K\,K'\,[D]^{2,5}$$

Ce mécanisme conduirait donc à un ordre 2,5 pour la cinétique, alors que la détermination expérimentale de l'ordre que nous avons porté est $2,5 < n < 3,2$.

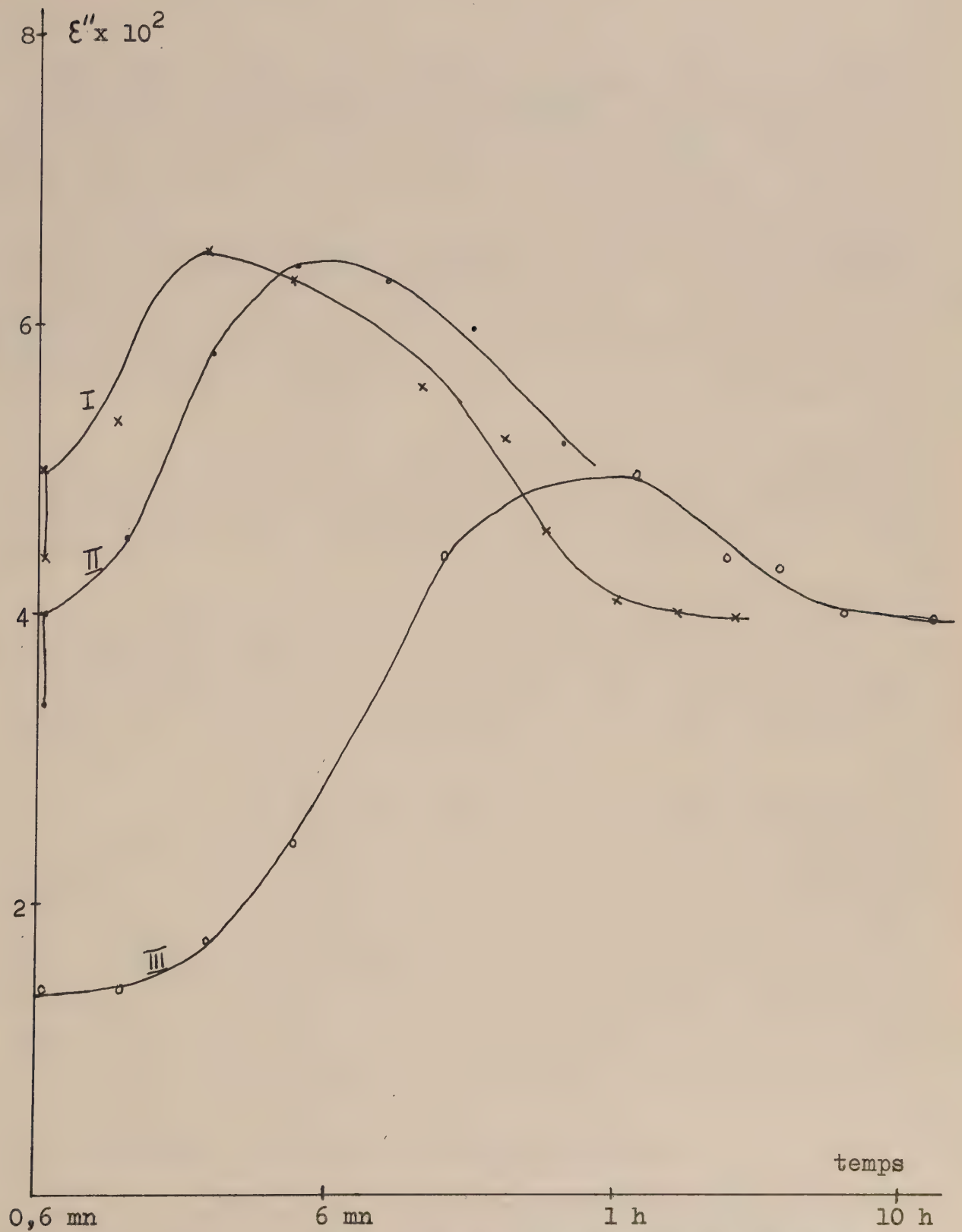
Nous pensons que les expériences réalisées ne permettent pas d'éliminer cette hypothèse, et nous n'avons pas le moyen de choisir entre le mécanisme envisagé par Dryden et celui que nous venons de décrire. Il semble que celui-ci serait le plus probable si la lacune $[Li^+]$ isolée était plus mobile que le dipôle Mg^{++} $[Li^+]$, même si la différence entre les deux énergies d'activation est faible ; nous n'avons trouvé aucun résultat à ce sujet.

4-2- INTERPRETATION DU SECOND PROCESSUS

Les résultats des expériences mettant en évidence ce second processus présentent des points communs avec le phénomène de réversion des alliages décrit par A. Guinier (26). Ayant, a priori, éliminé l'hypothèse de la formation de zones analogues aux zones de Guinier-Preston, au cours de la cinétique à basse température, nous pensons que les très petits précipités formés au-dessous de 100°C ne sont pas stables à plus haute température, les seuls stables étant ceux dont la taille est supérieure à une taille critique croissant avec la température. Le second processus serait donc l'accumulation des défauts dipolaires sur des précipités existant.

Dans cette hypothèse le problème essentiel est le suivant : la constitution des petits groupements de dipôles qui se forment au-dessous de 100°C est-elle la même que celle des plus gros précipités se formant à plus haute température, ou au contraire les petits groupements formés à basse température doivent-ils se dissocier pour que les défauts dipolaires qui les constituaient se regroupent en précipités capables de grossir ? Dryden pense que les trimères peuvent recevoir des groupes de deux dipôles pour former des hexagones adjacents, coplanaires ou situés dans des plans (111) différents. Cependant le groupe hexagonal de trois dipôles, de même qu'un groupement de deux dipôles en carré, n'étant pas quadrupolaires, l'interaction de ces groupes avec des dipôles isolés est certainement très faible. La discontinuité presque totale entre la première partie des cinétiques et la seconde est aussi difficilement compatible avec un grossissement progressif des précipités formés par le premier mécanisme. Nous ne disposons pas de résultats suffisants pour apporter une réponse à cette question.

D'autre part nous avons pu montrer qu'il ne reste plus de groupements du premier type après un recuit suffisamment



Recuits réalisés à 220°C après un recuit préalable à 160°C

Durée du recuit à 160°C :

I	II	III
qq.mn	≃1 h	≃10 h

long à 160°C par exemple. En effet, nous avons dit que, dans les expériences de recuits au-dessus de 100°C réalisés après un premier recuit à 80-90°C, il y a une mise en solution très rapide d'un grand nombre de dipôles. Or si on porte à 200-220°C une lame ayant été recuite longtemps à 160°C, les pertes diélectriques restent constantes pendant les dix premières minutes et augmentent un peu ensuite (figure ci-dessus). Il semble que cette connaissance relativement lente de la concentration en dipôles soit due à la mise en solution de précipités du second type qui se sont formés à 160°C et sont de taille inférieure à la taille critique à 200°C. Ce résultat montre qu'après un long recuit isotherme, la taille des précipités est sans doute assez homogène.

CHAPITRE VI

ETUDE DES ECHANTILLONS CONTENANT DU NICKEL

Il s'agit d'échantillons préparés par M. Adam, soit par mélange de poudres (NiF_2 et LiF), soit par diffusion sous vide à 600°C.

1.- PHENOMENE DE RELAXATION

1-1- EXISTENCE DU PHENOMENE

Le nickel, comme le magnésium, peut exister à une forte concentration dans le fluorure de lithium. Nous avons étudié seulement des lames contenant environ 1 % de nickel en concentration atomique. Nous ferons donc la comparaison avec les lames ayant la même concentration en magnésium.

Un échantillon, dopé au nickel, qui a été refroidi lentement à partir de la température de fusion, présente un phénomène de relaxation important ayant des caractéristiques très voisines de celui qui est observé dans les lames contenant du magnésium après un refroidissement rapide. Nous allons d'abord décrire ces caractéristiques et ensuite nous étudierons l'influence des traitements thermiques.

Nous pouvons indiquer dès maintenant la raison principale pour laquelle nous n'avons pas pu faire d'étude précise sur les échantillons dopés au nickel : pour une importance égale du phénomène de relaxation, les échantillons contenant du nickel ont une conductibilité très supérieure à celle des cristaux contenant du magnésium. Cela interdit d'une part les mesures aux températures inférieures à 50°C qui nécessitent une conductivité très faible parce que ε''_M est atteint à basse fréquence, et d'autre part les mesures aux températures supérieures à 85-90°C pour lesquelles la conductivité masque complètement le phénomène de relaxation

1-2- TEMPS DE RELAXATION - ENERGIE D'ACTIVATION

Pour faire une étude comparative, nous avons fait des séries de mesures sur deux échantillons contenant, l'un du nickel, l'autre du magnésium dans les conditions suivantes :

les mesures sont faites dans toute la gamme des fréquences de mesure, successivement pour les deux lames, la température de la cellule étant maintenue constante. Puis la cellule est portée à une autre température pour deux nouvelles séries de mesures etc.. On élimine ainsi l'incertitude qui pourrait être due à une mauvaise reproductibilité de la mesure des températures puisque la stabilité de celle-ci est nettement supérieure à la précision de sa mesure. On pourrait mettre en évidence par cette méthode une différence d'énergie d'activation de 0,02 eV. Or à chaque température, la fréquence pour laquelle ε'' a la valeur maximum est plus grande dans la lame dopée au nickel que dans celle qui est dopée au magnésium, mais l'écart mesuré par :

$$\text{Log } \nu_M(\text{Ni}) \quad - \quad \text{Log } \nu_M(\text{Mg})$$

peut être considéré comme constant dans toute la gamme des températures de mesure. On peut en conclure que les énergies d'activation associées à la réorientation du défaut dipolaire sont égales à 0,02 eV près, et déterminer le rapport entre les deux termes préexponentiels.

Nous avons porté sur le tableau suivant les fréquences ν_M dans les deux lames, et leur rapport pour cinq températures de mesure.

T°C	44°5	53°5	58°	68°	78°
$\log \nu_M(\text{Ni})$	2,62	2,87	2,99	3,24	3,82
$\log \nu_M(\text{Mg})$	2,44	2,71	2,84	3,10	3,62
$\log \frac{\nu_M(\text{Ni})}{\nu_M(\text{Mg})}$	0,18	0,16	0,15	0,14	0,20

On peut conclure $\log \dfrac{\nu_M(\text{Ni})}{\nu_M(\text{Mg})} = 0,17 \pm 0,03$

ce qui conduit à $\boxed{1,3 < \dfrac{\nu_M(\text{Ni})}{\nu_M(\text{Mg})} < 1,6}$ (entre 45 et 80°C)

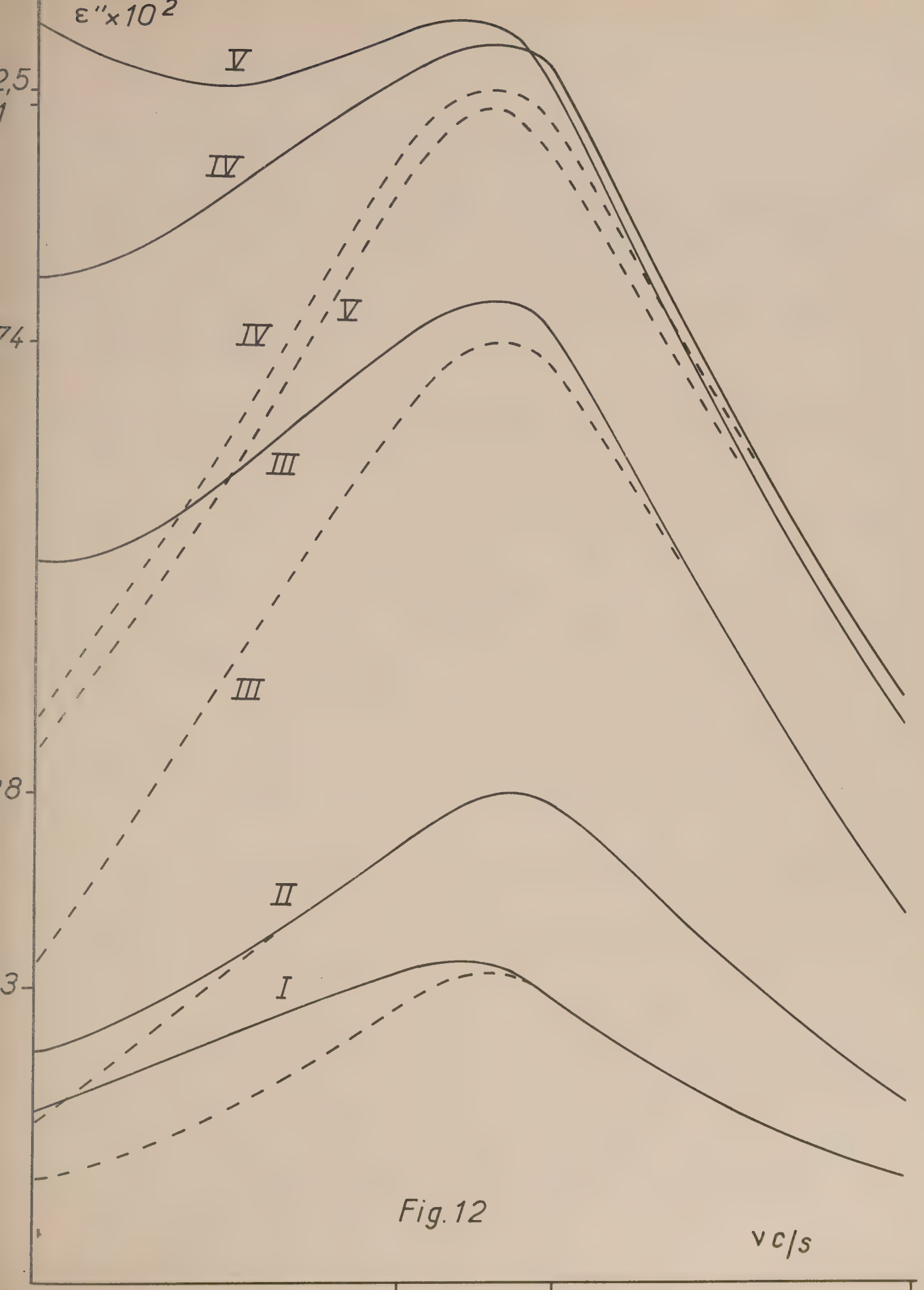


Fig. 12

1-3- EFFICACITE DES TRAITEMENTS THERMIQUES

Nous avons dit que le phénomène de relaxation est observable même sur des lames refroidies assez lentement. Ce fait s'explique par les résultats des expériences suivantes : nous étudions les pertes diélectriques à 50°C après un chauffage dans un four suivi d'un refroidissement rapide, puis nous renouvelons le même traitement pendant le même temps mais pour une température supérieure du four.

Dans le tableau suivant, nous avons porté les valeurs ε''_M obtenues pour cinq mesures successives correspondant aux courbes de la figure 1 .

courbe	I	II	III	IV	V
traitement thermique	aucun	30 mn à 330°	30 mn à 440°	30 mn à 540°	30 mn à 630°
$\varepsilon''_{max} \times 10^{-2}$	23	38	74	92,5	91

La concentration en défauts dipolaires décelable par l'étude de la relaxation augmente donc avec la température jusqu'à 550° environ alors qu'aucune différence n'est observée entre les effets des recuits au-dessus de 400°C dans les cristaux contenant du magnésium.

Deux interprétations sont possibles :

- les défauts dipolaires sont effectivement mis en solution jusqu'à 550°C alors que la limite de solubilité serait atteinte vers 400°C dans les cristaux dopés au magnésium.
- dans les deux types de cristaux, la mise en solution n'est achevée qu'à 550°C au moins, mais dans le cas des cristaux

contenant du magnésium la mise à l'équilibre serait toujours atteinte aux températures supérieures à 400° même au cours des refroidissements les plus rapides alors que dans les lames contenant du nickel, les états atteints entre 400 et 550°C peuvent se maintenir au cours du refroidissement.

Les chauffages à 540 et 630° conduisent à l'observation de nombres de défauts dipolaires très voisins. Aussitôt après le refroidissement, la valeur de ε''_M après le chauffage à plus haute température est inférieure à celle qui était atteinte après un traitement thermique à une température un peu plus basse alors que la conductibilité est au contraire un peu plus grande : nous pensons qu'il s'agit dans ce cas, comme pour les lames dopées au magnésium subissant des trempes violentes, d'un effet de "trempe" de défauts dipolaires dissociés. Au bout d'une heure environ, les valeurs des pertes diélectriques et de la conductibilité ont rejoint les résultats obtenus après un chauffage à température un peu moins élevée.

1-4- CONCENTRATION EN DEFAUTS DIPOLAIRES

Le phénomène de relaxation est beaucoup plus important que dans les lames contenant du magnésium. Nous comparons dans le tableau suivant les valeurs de ε''_M pour des cristaux contenant du magnésium ou du nickel à une concentration atomique de 1 % environ dans les deux cas après des traitements thermiques identiques.

	Chauffage à 400°C et refroidissement à l'air	Chauffage à 400°C et trempe à l'eau	Chauffage à 550-600° et refroidissement à l'air
LiF Mg^{++}	11.10^{-2}	30.10^{-2}	$\simeq 11.10^{-2}$
LiF Ni^{++}	$\simeq 60.10^{-2}$	120.10^{-2}	90.10^{-2}

On peut déduire de la valeur de ε''_M, le nombre de défauts dipolaires donnant lieu au phénomène de relaxation en faisant l'hypothèse identique, de dipôles formés par l'association en premiers voisins d'un atome de nickel et d'une lacune de lithium.

Pour des mesures à 50°C, nous obtenons après les traitements les plus efficaces dans chaque cas :

$C \simeq 2.10^{-3}$ pour LiF [Ni]

$C \simeq 5.10^{-4}$ pour LiF [Mg]

2.- EXISTENCE DE PRECIPITES

Aucune phase comparable au précipité de fluorure de magnésium dans les cristaux dopés au magnésium n'est observable, ni optiquement, ni par diffraction des rayons X. Les diagrammes de rayons X révèlent toujours la présence d'oxyde de nickel en surface et de petits cristaux de nickel métallique répartis de façon très inhomogène.

Les lames dont nous disposions, trempées à partir de 500 ou 600°C après un chauffage assez long, donnent lieu à des clichés de cristal tournant présentant des taches de réflexion peu intenses et de grande surface à l'emplacement des taches dues à la phase II dans les lames contenant du magnésium. Ces lames contiennent donc une phase, à priori analogue à la phase II, mais sous forme de très petits précipités dans les conditions où nous les avons observés.

Plus récemment M. Benvéniste-Adam a préparé des échantillons dans lesquelles la phase II donne lieu à des réflexions fines et intenses. Nous avons déjà signalé que la structure de la phase II sur ces échantillons est étudiée actuellement par Jehanno au C.E.N. de Saclay.

3.- CINETIQUE DE GROUPEMENT DES DEFAUTS DIPOLAIRES

Le fait expérimental qui apparait en premier est le suivant :

- le phénomène de relaxation n'évolue pas du tout aux températures comprises entre 40 et 150°C. Vers 150°C un phénomène de disparition des défauts dipolaires commence à intervenir.

Nous sommes donc dans de très mauvaises conditions pour étudier la cinétique de ce phénomène puisque nous devons opérer, comme pour les cinétiques à haute température dans les cristaux dopés au magnésium, par recuit dans un four et mesure à plus basse température dans la cellule.

Des expériences ont été réalisées pour trois températures de recuit : 160 - 210 et 300°C. La figure 13* est le résultat d'une cinétique réalisée pour un recuit à 210°C. Sur la figure 14 nous avons porté les valeurs de $\frac{\varepsilon''_M(t)}{\varepsilon''_M(o)}$ obtenues au cours de deux expériences réalisées à 210°C. La précision n'est pas suffisante pour que la détermination d'un ordre de réaction puisse être fait à partir de mesures réalisées à une seule température. D'autre part nous disposons seulement de lames ayant une concentration d'environ 1 % en nickel et dans tout le domaine de températures où la cinétique est observable, on ne peut négliger l'existence de la réaction inverse.

Des expériences analogues à celles que nous avons réalisées sur les cristaux contenant du magnésium pour mettre en évidence l'existence d'un second processus de disparition des défauts dipolaires ont montré qu'aucun phénomène semblable ne se produit aux températures inférieures à 300°C.

On peut conclure des expériences réalisées dans des conditions très peu favorables pour les cristaux contenant du nickel, que celui-ci peut se trouver à une grande concentration sous forme d'un défaut dipolaire analogue à celui qui est observé dans les lames contenant du magnésium. Il apparaît cependant une différence importante dans les effets des traitements thermiques, différence qui peut se résumer ainsi : l'efficacité

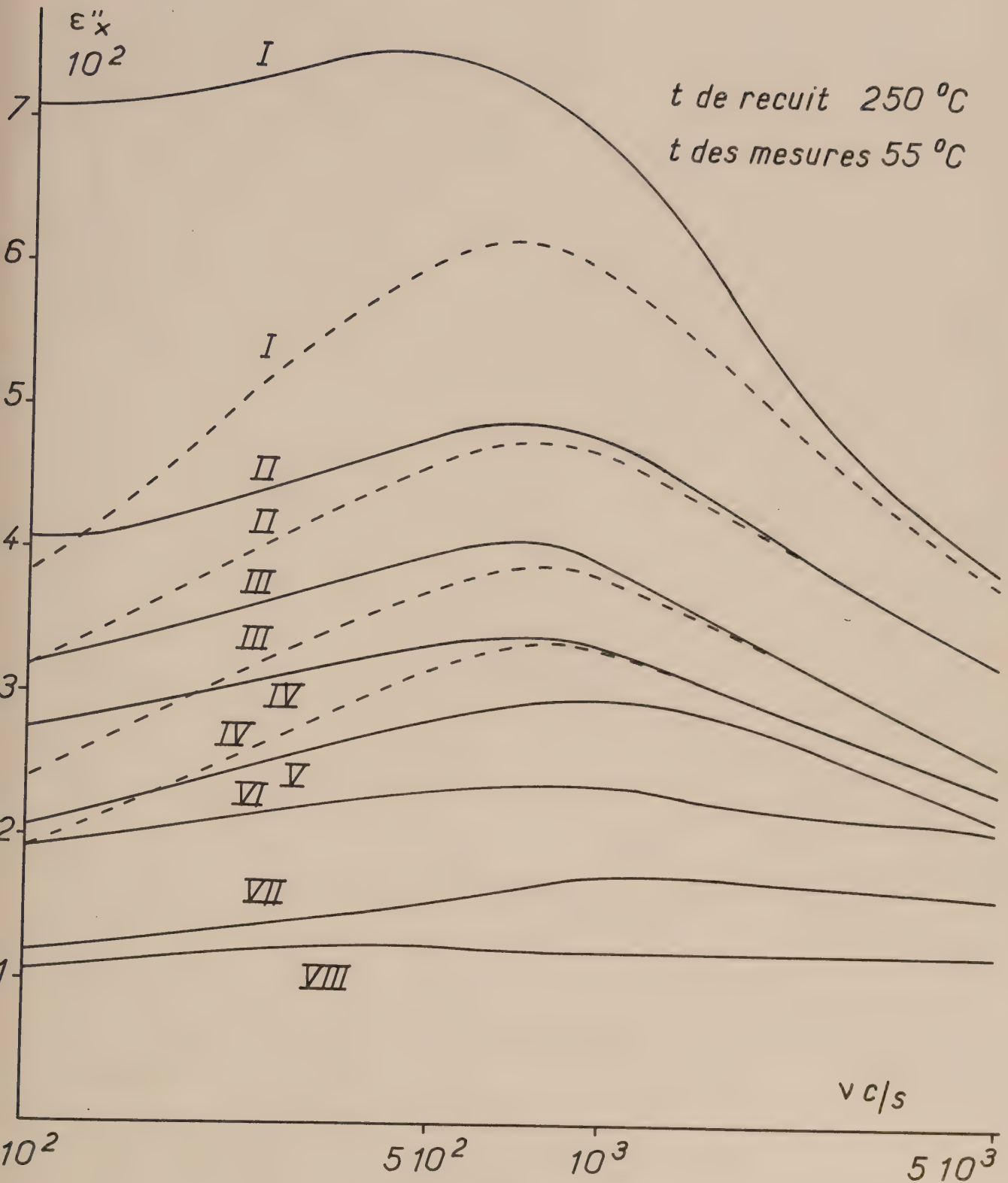

ε''x
10²
I
t de recuit 250 °C
t des mesures 55 °C
7
6
5
4
3
2
1
I
II
II
III
III
IV
IV
V
VI
VII
VIII
ν c/s
10²
5 10²
10³
5 10³

Fig.13

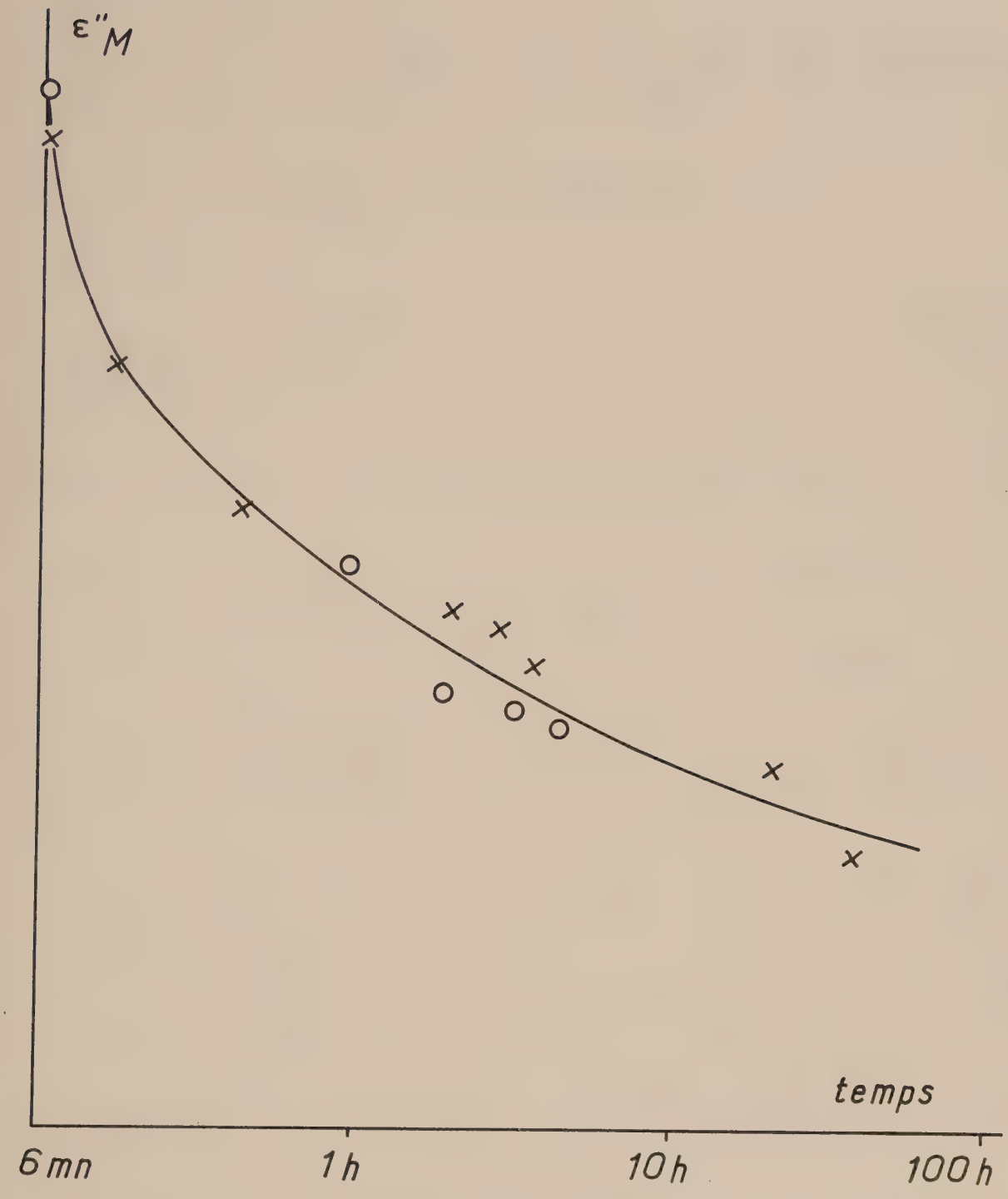


Fig. 14

d'un traitement thermique sur un cristal contenant du nickel est voisine de celle du même traitement réalisé à une température inférieure de 100°C sur un cristal contenant du magnésium.

4.- ECHANTILLONS CONTENANT DU MANGANESE ET DU COBALT

4-1- MANGANESE

Le manganèse pénètre beaucoup moins facilement dans le réseau du fluorure de lithium que le magnésium et le nickel. Cela peut s'expliquer d'ailleurs par son rayon ionique nettement supérieur à ces deux autres et à celui du lithium.

Dans l'échelle de Goldschmidt par exemple, on peut comparer les valeurs des rayons ioniques :

$r_{Mn}^{++} = 0,91$ Å alors que $r_{Mg}^{++} = 0,78$ Å

$r_{Ni}^{++} = 0,78$ Å

Nous avons pu faire des mesures sur des échantillons contenant une concentration atomique de 10^{-5} environ en manganèse. Ils ne présentaient aucune perte diélectrique, quels que soient les traitements thermiques réalisés.

Nous avons aussi étudié des lames contenant une plus grande quantité de manganèse, préparés par mélange de poudres de fluorure de lithium et de chlorure de manganèse. Ces cristaux présentent de très grandes pertes diélectriques à basse fréquence, interprétables par de la conductivité par transport de charges. Ces pertes disparaissent si les mesures sont faites au-dessus de 100°C et diminuent notablement si les mesures sont faites alors que le cristal a séjourné plusieurs heures sous vide ; on peut donc les interpréter comme des pertes liées à la présence d'eau sur le cristal qui est hygroscopique. Des mesures ont donc été faites sous vide : on peut dire qu'il n'existe pas de phénomène de relaxation aussi important que dans un échantillon qui aurait la même concentration en magnésium ou en nickel, mais un phénomène petit n'aurait pu être observé à cause des pertes qui subsistent sous vide, vers les basses fréquences.

4-2- COBALT

Un échantillon dopé au cobalt à une concentration atomique supérieure à 10^{-3} présente très peu de pertes diélectriques et aucun phénomène de relaxation n'est observable.

---

* Durée des recuits (fig. 13)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
aucun	10mn	20mn	2h.	4h.	21h.	38h.	10j.

CHAPITRE VII

CRISTAUX IRRADIES AUX RAYONS X OU γ

1.- IRRADIATIONS AUX RAYONS X

Nous avons irradié des cristaux aux rayons X en les plaçant devant la fenêtre d'un tube à anticathode de cuivre à la distance minima telle que l'échantillon, de 1 cm^2 environ, soit entièrement couvert par le faisceau. Nous avons utilisé le flux correspondant au fonctionnement à 40 kV avec un courant de 5 à 10 mA.

L'irradiation ne fait jamais apparaître de dissipation diélectrique dans un échantillon n'en présentant pas, qu'il s'agisse d'un cristal ne possédant pas le domaine de relaxation étudié dans les cristaux non irradiés ou que ce domaine ait été supprimé par un recuit. Si, au contraire, on irradie un échantillon qui a été refroidi rapidement à partir de 300°C et présente le domaine de relaxation, l'amplitude des pertes diélectriques diminue du fait de l'irradiation.

Cet effet est mis en évidence par les mesures représentées sur la figure 15. Les trois courbes sont relatives à des mesures réalisées sur le même cristal après les traitements successifs suivants :

I chauffage à 500°C et trempe à l'air

II irradiation X à 20°C (16 heures - 50 kV - 6 mA)

III blanchiement optique.

Si on admet que, pour des conditions données de fonctionnement, la dose reçue par le cristal est proportionnelle à la durée de l'irradiation, on peut dire que la décroissance de l'amplitude du phénomène de dissipation est proportionnelle à la dose reçue jusqu'à ce que cette amplitude soit descendue à 20 % environ de sa valeur initiale. Au-dessous de cette valeur, l'effet n'est plus reproductible.

2.- IRRADIATIONS AUX RAYONS γ

Des échantillons ont été irradiés avec une source de cobalt 60 (rayons γ d'énergie 1,3 MeV), le cristal recevant un flux de 10^5 Roentgen par heure environ. Les doses reçues par les échantillons irradiés sont comprises entre 10^6 et 10^8 Roentgen L'effet constaté est identique à celui des irradiations X.

3.- ASSOCIATION DE TRAITEMENTS THERMIQUES ET OPTIQUES AUX EXPERIENCES D'IRRADIATION

Pour préciser l'effet des irradiations X et γ ,nous avons réalisé les expériences suivantes :

3-1- RECUITS APRES IRRADIATION

Une lame de LiF est trempée à partir de 300 ou 400°C et présente le domaine de relaxation. Elle est ensuite irradiée X à la température ordinaire pendant un temps suffisant (15 heures environ) pour que les pertes diélectriques aient diminué de 80 %.

Après l'irradiation, le cristal est recuit, de façon isotherme, à une série de températures en ordre croissant et les mesures de dissipation électrique sont faites à 50°C après chaque recuit comme pour les expériences de cinétique sur les échantillons non irradiés. A 400°C, un recuit de quelques minutes fait réapparaître le domaine de relaxation, alors que la guérison est pratiquement inobservable jusqu'à 250°C. Nous avons essayé d'étudier la cinétique de réapparition du phénomène de relaxation aux températures inférieures à 400°C. Ces expériences n'ont jamais donné de résultats suffisamment reproductibles pour qu'on puisse en dégager la loi de la cinétique.

3-2- IRRADIATIONS A HAUTE TEMPERATURE

Dans un échantillon irradié à 200°C ou 300°C pendant quinze heures et trempé à partir de cette température à la fin de l'irradiation, le phénomène de relaxation existe avec la même amplitude que si la lame avait subi le même traitement thermique sans irradiation.

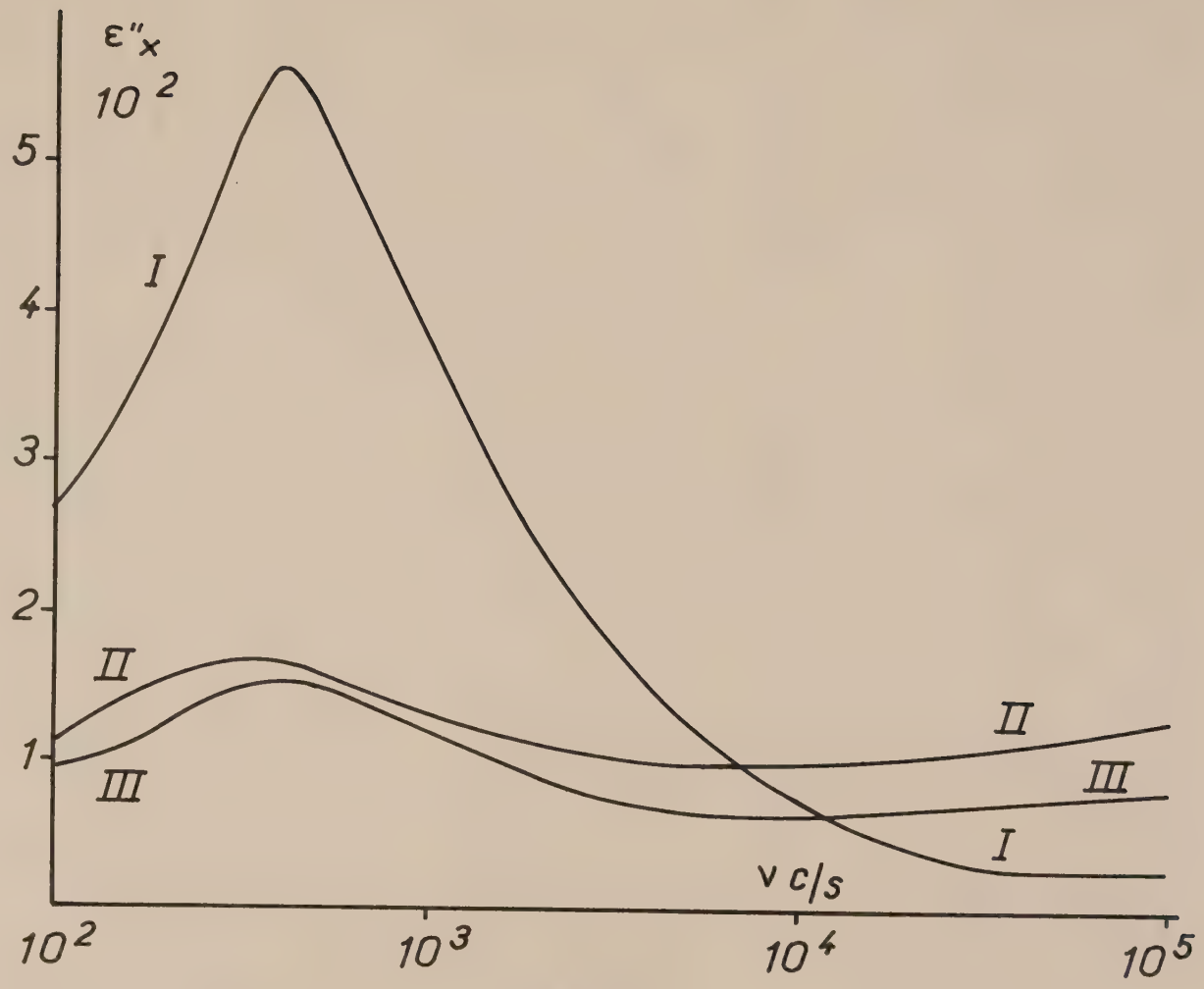


Fig. 15

3-3- GUERISON OPTIQUE APRES IRRADIATION

Un échantillon est irradié quinze heures après avoir été trempé à partir de 400°C ; la dissipation diélectrique qu'il présente après irradiation est donc très faible. On fait ensuite disparaître, par guérison optique à la température ordinaire, la bande F qui était apparue au cours de l'irradiation. Ce traitement ne fait pas réapparaître le domaine de relaxation diélectrique. Celui-ci réapparaît ensuite, par recuit, dans les mêmes conditions que dans une lame n'ayant subi aucun traitement optique.

4.- INTERPRETATION DES EFFETS DES RAYONNEMENTS X ET γ

4-1- CARACTERES GENERAUX DES EFFETS DE L'IRRADIATION

L'irradiation transforme le défaut dipolaire existant dans certains cristaux en un défaut ne donnant pas de dissipation électrique dans la gamme des fréquences utilisées. Ce résultat est cohérent avec celui qui a été observé pour la conductivité électrique (41) : celle-ci est diminuée par l'irradiation et rejoint, par guérison thermique, celle du même cristal non irradié, vers 400°C, avec une cinétique trop rapide pour pouvoir être étudiée en détail.

L'effet de l'irradiation sur la dissipation électrique disparaît par guérison thermique vers 400°C, en même temps que les modifications les plus stables apparues dans le spectre d'absorption optique (bandes d'absorption F vers 2 200 Å et M vers 4 500 Å). Cependant la guérison de la bande F à la température ordinaire par blanchiement optique ne fait pas réapparaître la dissipation. Cela ne prouve pas que la transformation des défauts dipolaires opérée par le rayonnement, ne soit pas liée à un processus de formation des centres F. Il reste possible que des centres colorés, participant à la bande F, aient été produits lors de la transformation du défaut dipolaire, mais d'une part, ces centres F peuvent disparaître à la température ordinaire par un mécanisme qui n'est pas l'inverse de celui de leur formation, d'autre part, le défaut dipolaire est régénéré à 400°C par un processus qui ne nécessite pas la présence des centres colorés dans le cristal.

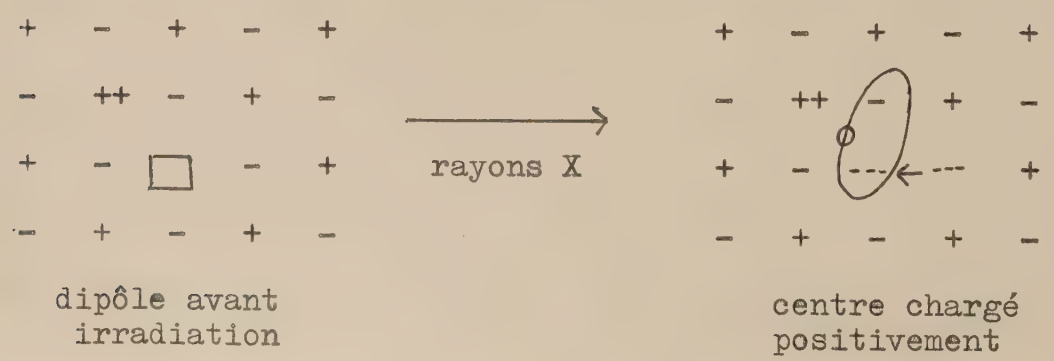
L'effet du rayonnement X présente aussi la caractéristique souvent observéedans les expériences d'irradiation de ne pas avoir lieu si l'irradiation est faite à une température supérieure à 200°C, alors que les effets produits par une irradiation à la température ordinaire sont thermiquement stables en dehors du rayonnement jusqu'à 400°C.

On peut penser que les rayons X et γ agissent, au moins dans un premier stade, par un mécanisme d'ionisation puisque ces rayonnements, comme les électrons qui sont eux-mêmes libérés par ionisation, sont peu efficaces pour engendrer directement des déplacements atomiques. Nous envisagerons les deux possibilités qui vont être décrites successivement.

4-2- INTERPRETATION PAR UN EFFET DIRECT SUR LE DEFAUT DIPOLAIRE

On envisage un mécanisme maintenant la lacune cationique au voisinage de l'ion M^{++}, mais modifiant l'état électronique de ce défaut. C'est cette hypothèse qu'avait faite Bergé (41) pour expliquer la diminution de conductivité par irradiation : le défaut Mg^{++} [Li] transformé ne pourrait plus servir de source de porteurs pour le courant électrique.

On peut, à ce sujet, signaler le mécanisme décrit par Hayes et Nichols (42) pour expliquer l'effet de l'irradiation à basse température sur le chlorure et le bromure de potassium. Il y aurait apport d'un ion positif sur deux ions halogènes voisins du cation métallique divalent et déplacement d'un halogène vers le site cationique libre. La formation de ce centre, qui est représentée sur le croquis ci-dessous, se ferait donc avec émission d'une lacune d'halogène et serait liée directement à un processus de formation de centres F.



4-3 INTERPRETATION PAR UN EFFET SUR LES IONS METALLIQUES DIVALENTS ET LES LACUNES CATIONIQUES ISOLEES DANS LE RESEAU

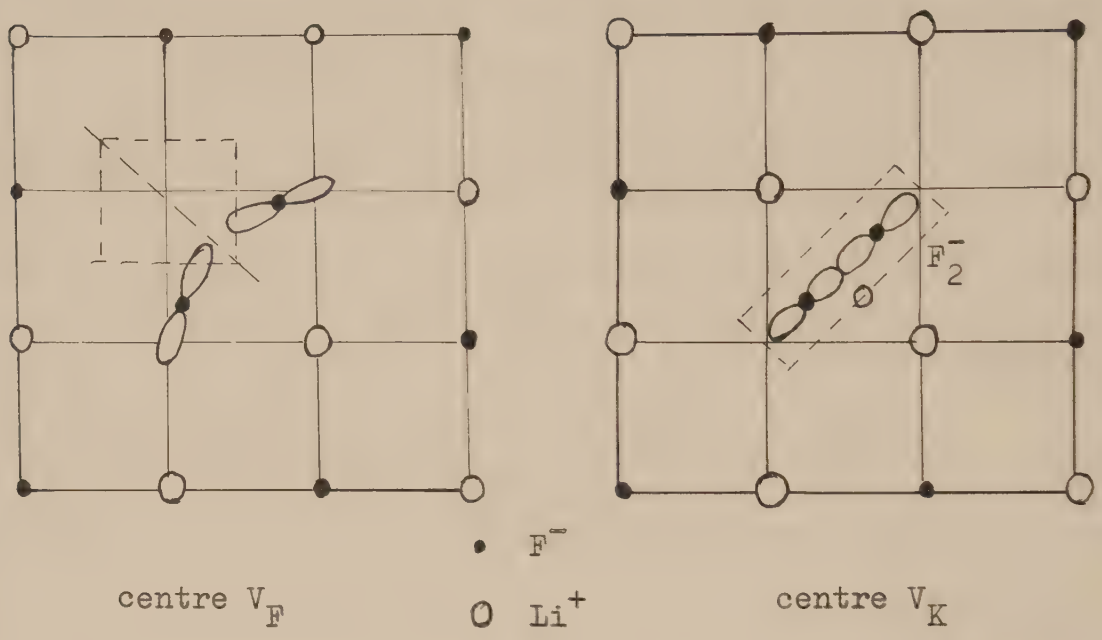
Un mécanisme de ce type semble plus probable que le précédent parce qu'un ion métallique divalent et une lacune de lithium, lorsqu'ils sont isolés dans le réseau, sont des défauts chargés, a priori plus sensibles à un rayonnement ionisant que le défaut dipolaire Mg^{++} $\boxed{Li}$ électriquement neutre.

L'effet de l'irradiation n'étant pas réversible à la température ordinaire puisqu'aucune guérison n'est observable à cette température, les défauts ponctuels neutres formés ne joueraient aucun rôle dans l'équilibre Mg^{++} $\boxed{Li} \Longleftrightarrow Mg^{++} + \boxed{Li}$ qui se déplacerait donc constamment vers la droite au cours de l'irradiation.

Les expériences de résonance paramagnétique électronique réalisées par Hayes (43) sur des échantillons de fluorure de lithium contenant du fer, du cobalt ou du nickel, suggèrent la possibilité suivante : après irradiation X à la température ordinaire, ces impuretés sont dans le réseau, sous forme d'ions monovalents Fe^{+}, Co^{+} ou Ni^{+} avec un environnement présentant la symétrie cubique. La transformation d'un ion métallique divalent M^{++} en ion monovalent libère un trou positif. On peut penser qu'il s'est associé à une des lacunes cationiques dont l'existence résulte de la présence des impuretés M^{++} dans le cristal pour donner un défaut neutre ne participant pas à la conductivité. La constitution de ce défaut le fait classer dans les catégories des centres V que l'on décrit généralement comme un trou positif "trappé" par un défaut ponctuel; il correspond aux centres V des bandes d'absorption optique vers 3400 Å.

Seitz a imaginé l'existence d'un centre constitué par une lacune de cation ayant capturé un trou. Il l'a appelé l' "antimorphe" du centre F et prévoit une symétrie cubique comme pour le centre F. Depuis Känzig (44) a expliqué des résultats de R.P.E. sur du fluorure de lithium irradié aux rayons X à 77° K par l'existence d'un défaut, le centre V_F, comprenant les deux mêmes éléments, mais dont le trou positif se partagerait seulement entre deux atomes de fluor voisins de la lacune cationique pour constituer un groupe F_2^-. Le groupe F_2^-, quand il n'est pas

associé à une lacune cationique, constitue le trou "autotrappé" précedemment décrit par Känzig et qu'on appelle généralement centre V_K. Le centre V_F possède la symétrie d'un triangle isocèle. Ces deux centres colorés sont représentés ci-dessous.



L'objection principale à cette hypothèse est que le centre V_F, bien qu'il soit thermiquement beaucoup plus stable que le centre V_K, disparaît vers 250°K. Cependant l'hypothèse de la formation transitoire d'un centre V par irradiation à la température ordinaire est appuyée par l'existence d'une bande d'absorption vers 3 400 Å qui n'est produite, par irradiation à la température ordinaire, que dans les cristaux contenant des impuretés divalentes et qui disparaît en quelques heures après l'irradiation (45).

CHAPITRE VIII

CRISTAUX IRRADIES AUX NEUTRONS THERMIQUES

1.- ACTION DES NEUTRONS THERMIQUES SUR LE FLUORURE DE LITHIUM

Le fluorure de lithium se prête particulièrement bien à la création de défauts par irradiation aux neutrons (3). L'isotope 6 du lithium peut capturer un neutron selon la réaction $Li_3^6 + n_0^1 \longrightarrow He_2^4 + H_1^3$ et la section efficace d'absorption des neutrons, est de 70 Barns pour des neutrons thermiques, à la température ambiante.

La particule α et l'atome de tritium sont émis avec des énergies de 2,1 et 2,7 MeV dont ils perdent la plus grande partie par ionisation. Ils produisent des déplacements atomiques dans le cristal lorsque leur énergie cinétique n'est plus suffisante pour donner lieu à des effets d'ionisation : cette énergie limite est évaluée par F. Seitz et J. S. Koehler à 48 keV pour He_2^4 et 36 keV pour H_1^3, soit un total de 84 keV. Au-dessus de ces valeurs, on admet que le phénomène d'ionisation est largement prépondérant. Cela fait prévoir que la disparition d'un atome de lithium peut produire environ 1900 déplacements atomiques au cours d'un parcours moyen de 1/100 mm dans le cristal.

L'intérêt de l'irradiation du fluorure de lithium aux neutrons réside aussi dans les deux faits suivants: la création des défauts se fait d'une manière pratiquement homogène sur une épaisseur de 1 mm ; les défauts formés sont stables à la température ambiante.

Si la dose d'irradiation est inférieure à 10^{17} neutrons/cm^2, seuls des défauts ponctuels sont créés et il s'agirait essentiellement de défauts de Frenkel d'après les mesures de paramètre réalisées par D. Binder et W. Sturm (46).

Il apparaît aussi toujours, par irradiation, des bandes d'absorption optique révélant la formation de centres colorés.

Pour des taux supérieurs d'irradiation, M.Lambert(6) a constaté la formation de défauts plus gros : cavités, plaquettes, précipités de lithium dont la taille augmente par recuit. C'est vers 5.10^{18} neutrons/cm^2 que se situe le taux au-delà duquel le cristal ne peut pas être complètement guéri par recuit.

2.- CONDITIONS D'IRRADIATION

Les irradiations ont été réalisées dans le flux d'un réacteur à eau lourde du Centre de Saclay (EL_2 ou EL_3), sur des cristaux de fabrication industrielle. Elles ont été effectuées, soit à la température du réacteur, soit à 77°K. La température réelle du cristal au cours d'une irradiation à la température ambiante est assez mal connue ; elle atteint probablement au moins 100°C et dépend du flux utilisé (compris entre $0,5\ 10^{12}$ et 2.10^{12} neutrons par cm^2 et par seconde). Des expériences récentes (47) ont montré que l'élévation de température en cours d'irradiation est spécialement grande dans le fluorure de lithium à cause de la réaction nucléaire exothermique dont il est le siège. Une température d'équilibre de 100°C environ serait atteinte au bout d'une heure dans un flux de $2,5\ 10^{12}$ neutrons par cm^2, mais celle-ci dépend beaucoup de l'enceinte qui contient l'échantillon.

3.- DISSIPATION ELECTRIQUE DES CRISTAUX IRRADIES

Nous appellerons, dans ce chapitre, BF_1 le seul domaine de relaxation observé dans les cristaux non irradiés et sur lequel ont porté toutes les expériences faites sur ces cristaux.

Nous décrirons séparément les effets de l'irradiation pour les doses petites, moyennes et fortes. Cependant les doses limites de cette classification sont assez mal déterminées à cause de l'influence d'autres facteurs, comme le flux de neutrons utilisé.

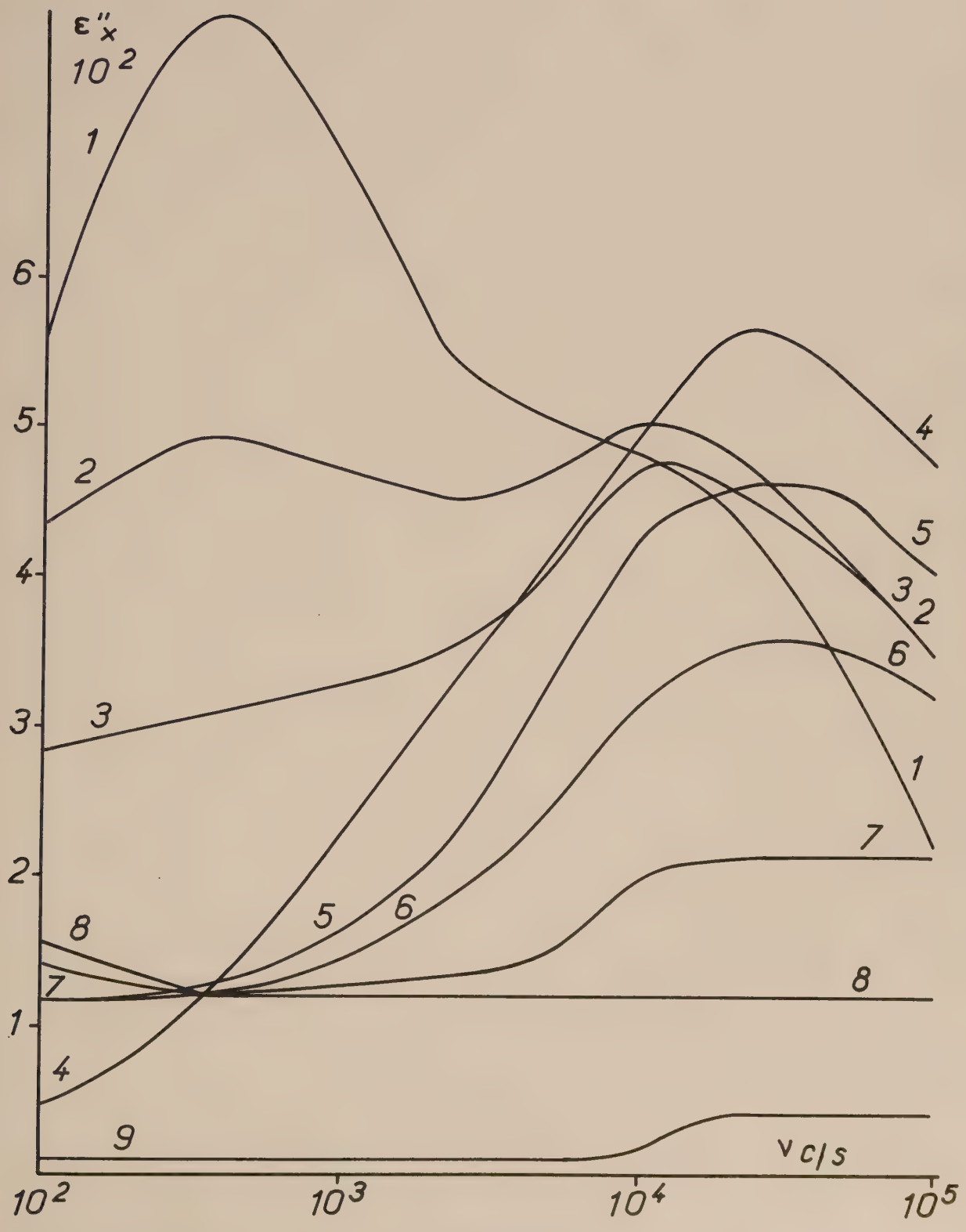


Fig.16

3-1- DOSES INFERIEURES A 5.10^{16} NEUTRONS PAR CM^2

Il n'y a aucun effet spécifique des neutrons. Le cristal se comporte comme s'il avait reçu une irradiation γ ; le nombre de déplacements atomiques réalisé est trop faible pour que les défauts créés par ces déplacements donnent des effets observables de dissipation électrique.

Il n'est pas possible de savoir si le résultat de l'irradiation a été atteint dans ce cas grâce à l'énergie libérée par la réaction $Li_3^6 + n_1^0 \longrightarrow He_2^4 + H_1^3$ ou seulement par le rayonnement γ intense qui accompagne le flux de neutrons dans le réacteur.

3-2- DOSES COMPRISES ENTRE 5.10^6 NEUTRONS PAR CM^2 ET ENVIRON 10^{18} NEUTRONS PAR CM^2

La dissipation électrique présentée par tous les cristaux avant traitement thermique est la même pour tous les cristaux irradiés dans la gamme de fréquences utilisée : elle comporte deux domaines de relaxation que nous appellerons BF_2 et HF. Les courbes 1 des figures 16 et 17 sont relatives à des mesures réalisées dans ces conditions.

Ces deux domaines ne sont pas complètement séparés l'un de l'autre et ne sont jamais assimilables à un phénomène de relaxation obéissant aux relations de Debye, comme celui qui a été étudié sur les cristaux non irradiés. Cependant il est possible de déterminer, à différentes températures, la fréquence pour laquelle la valeur de ε'' est maximum dans chaque domaine, supposé symétrique, et d'en déduire une énergie d'activation pour le processus donnant lieu à la relaxation. Ces déterminations sont évidemment moins précises que pour le domaine BF_1.

Le domaine BF_2 est associé à une énergie d'activation comprise entre 0,6 et 0,7 eV, c'est-à-dire que nous ne pouvons pas mettre en évidence de différence avec les résultats obtenus sur BF_1. (Deux déterminations de cette énergie d'activation sont représentées sur la figure 18).

L'amplitude maximale de ε'' est atteinte, à toutes températures, à la même fréquence que pour le domaine BF_1 ce qui donne, dans l'expression : $\nu = A\, e^{-\frac{\Delta H}{kT}}$, un terme préexponentiel $A \simeq 5.10^{12} s^{-1}$.

Le domaine HF a une énergie d'activation comprise entre 0,3 et 0,4 eV (figure 19) avec un terme préexponentiel $A \simeq 10^{10}\ s^{-1}$.

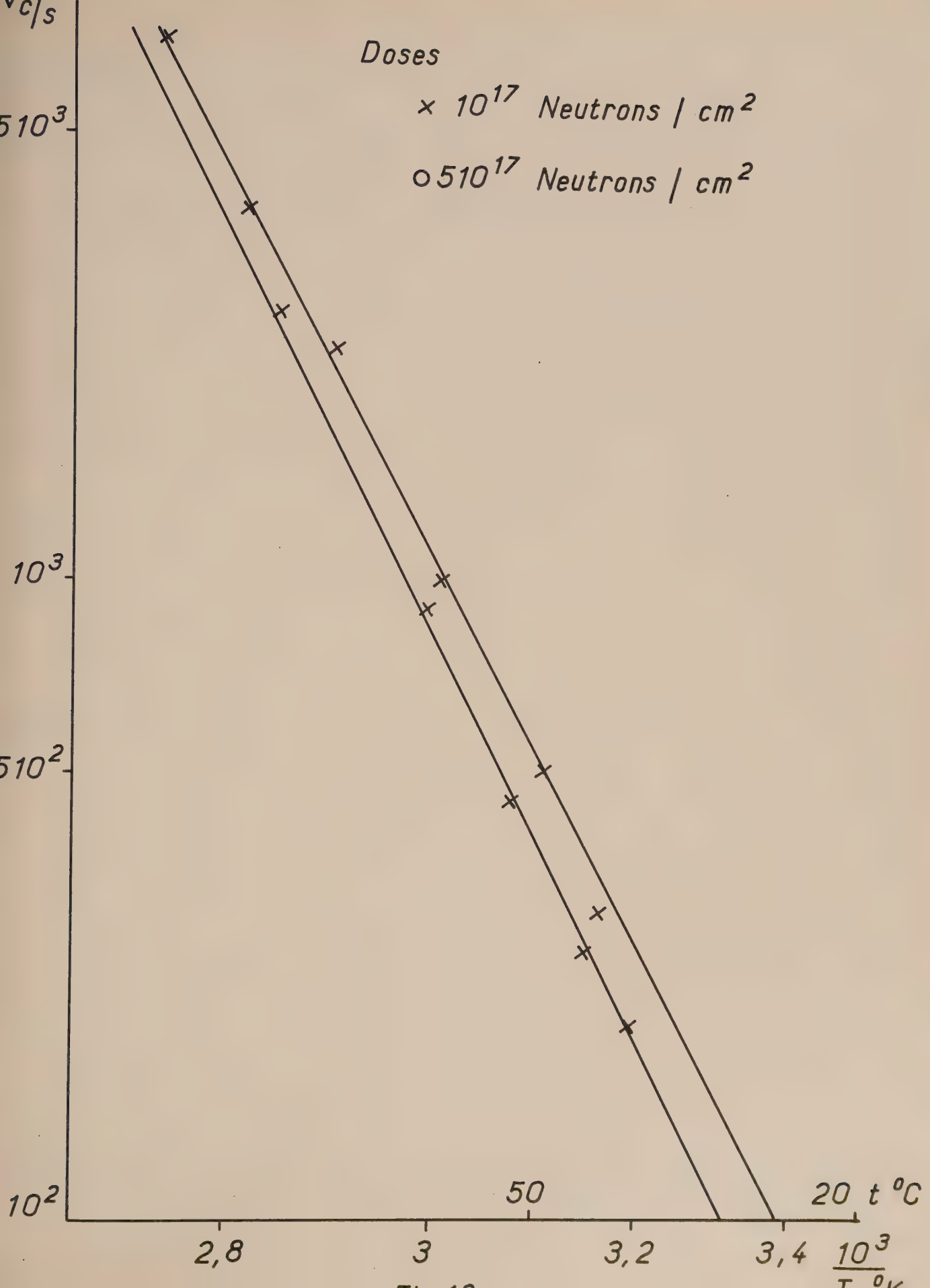
L'amplitude du phénomène de relaxation dans ces deux domaines croît avec la dose jusqu'à ce que celle-ci atteigne environ 5.10^{17} neutrons par cm^2. Pour toutes les doses plus fortes, l'effet varie un peu d'un cristal à l'autre, mais cette variation ne semble pas dépendre de la dose reçue.

Nous avons étudié l'évolution des deux domaines BF_2 et HF au cours de recuits réalisés de la façon suivante : le cristal est chauffé dans un four pendant trente minutes à une température fixée, puis trempé à l'air et porté dans la cellule de mesures maintenue à 50°C. La figure 16 représente l'évolution d'un cristal irradié à une dose de 6.10^{17} neutrons par cm^2 et ayant subi les recuits décrits dans le tableau suivant.

Température de recuit (°C)	avant recuit	130	140	160	180	200	240	280	350 420 et 500
courbe nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9

La durée de tous les recuits est de trente minutes.

L'amplitude de ε'' dans le domaine BF_2 décroît au cours des premiers recuits et la dissipation a complètement disparu dans ce domaine de fréquences, à 160°C; dans le domaine HF


c/s
510³
10³
510²
10²
Doses
× 10¹⁷ Neutrons / cm²
○ 510¹⁷ Neutrons / cm²
50
20 t °C
2,8
3
3,2
3,4
10³ / T °K

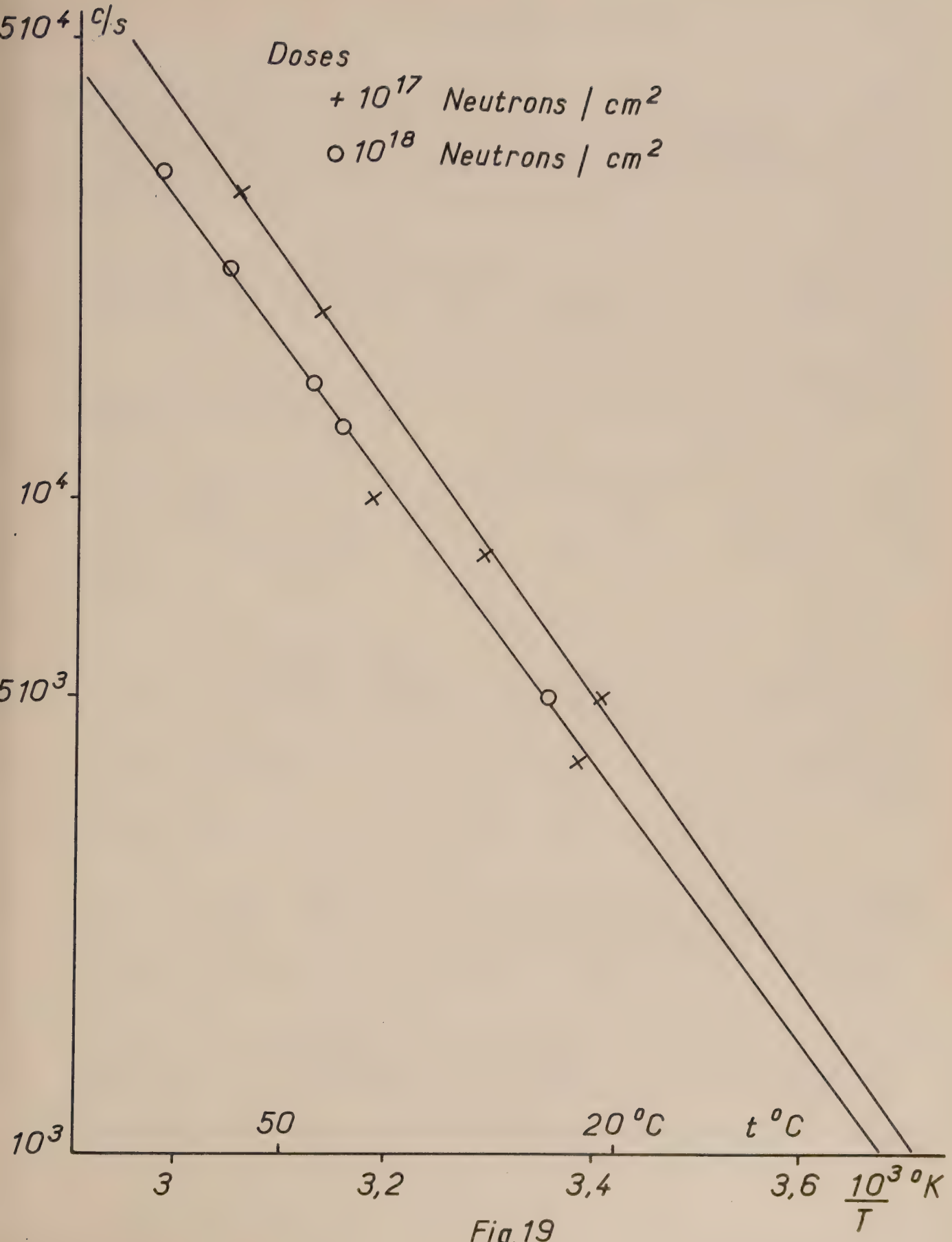

5 10⁴
c/s
Doses
+ 10¹⁷ Neutrons / cm²
○ 10¹⁸ Neutrons / cm²
10⁴
5 10³
10³
50
20 °C
t °C
3
3,2
3,4
3,6
10³/T °K

Fig. 19

au contraire la valeur de ε'' croît pendant ces recuits. A partir de 160°C elle diminue progressivement et le cristal ne présente pratiquement plus aucune dissipation électrique après un recuit à une température comprise entre 280 et 450°C.

Si on réalise un recuit vers 100°C sur un échantillon qui a été traité à 150-200°C et ne présente plus de pertes en dehors du domaine HF, elles ne réapparaissent pas dans le domaine BF_2 même si le recuit dure plusieurs jours.

La figure 17 est relative à un cristal irradié à une dose de 10^{18} neutrons par cm^2. Les recuits ont été effectués aux températures suivantes :

Température de recuit (°C)	avant recuit	150	220	350	500
courbe nº	1	2	3	4	5

Les deux phénomènes de relaxation et leur évolution sont observés aussi bien dans les cristaux qui, non irradiés, présentent la relaxation BF_1 après trempe (cristal de la fig.17) que dans ceux qui ne la présentent pas. Dans les cristaux susceptibles de présenter la relaxation BF_1, l'effet de l'irradiation est le même, qu'elle ait lieu après un long recuit à basse température ou après une trempe à partir de 300-400°C.

Les deux types de cristaux se distinguent de nouveau par un recuit à 500°C qui décolore le cristal et fait réapparaître les pertes du domaine BF_1 seulement dans les cristaux qui étaient susceptibles de présenter ce domaine avant irradiation (courbe 9 de la fig. 16 et courbe 5 de la fig. 17).

Les irradiations à 77°K ne font apparaître aucun phénomène de relaxation diélectrique dans la gamme des fréquences utilisées, mais diminuent l'amplitude de ε'' dans le domaine BF_1 quand il existe dans le cristal avant son irradiation. Les traitements thermiques laissent les pertes nulles jusqu'à la guérison

totale avec décoloration qui régénère le phénomène de relaxation dans le domaine BF_1 dans les mêmes conditions que dans les cristaux irradiés à la température du réacteur. Cette guérison intervient vers 400°C, c'est-à-dire à une température inférieure à celle qui est nécessaire pour guérir un cristal irradié à la température ordinaire.

3-3- DOSES SUPERIEURES A 10^{18} NEUTRONS PAR CM^2

Les cristaux présentent généralement des pertes diélectriques, grandes, croissant lentement vers les basses fréquences et augmentant avec la température entre 20 et 100°C. Ces pertes diminuent toujours au cours de recuits sous vide à 100 - 150°C, mais elles varient beaucoup d'un cristal à l'autre, même s'il s'agit d'échantillons identiques ayant reçu la même irradiation. A ces pertes diélectriques est associée une variation de la constante diélectrique ε' qui diminue vers les grandes fréquences.

La dissipation ne présente pas de maximum dans la gamme des fréquences étudiées : si les domaines BF_2 et HF existent, leur amplitude est très inférieure au niveau général des pertes. Il n'est pas non plus possible d'interpréter la dissipation observée comme l'extrémité d'une courbe de relaxation qui présenterait son maximum à une fréquence de l'ordre de la seconde. La valeur maximum de ε'' serait alors beaucoup trop grande pour qu'on puisse tenter de l'expliquer par un processus de relaxation d'un défaut atomique.

Ces pertes diélectriques sont toujours associées à un mauvais état du cristal, et particulièrement à une grande fragilité suivant les plans normaux de clivage (100). L'état du cristal semble dépendre du flux de neutrons utilisé pour l'irradiation, autant que de la dose reçue, et ceci sans doute principalement parce que la température d'équilibre pendant l'irradiation dépend du flux.

Un cristal ayant reçu 6.10^{17} neutrons par cm^2 seulement mais à un flux de 3.10^{12} neutrons/cm^2 présentait les mêmes caractéristiques que les cristaux très irradiés. Les fortes doses ayant toujours été réalisées avec des flux élevées pour limiter leur durée, il est difficile de séparer les effets de la dose et du flux.

4.- INTERPRETATION DES EFFETS DE L'IRRADIATION

4-1- RESULTATS EXPERIMENTAUX ESSENTIELS

Les faits expérimentaux essentiels nous semblent être les suivants :

- Le phénomène de relaxation que nous avons nommé BF_2 est identique au point de vue énergie d'activation et temps de relaxation au phénomène qui, dans les cristaux non irradiés, est dû à la présence de cations divalents. L'existence des domaines de dissipation BF_2 et HF est indépendante de celle du domaine BF_1 avant irradiation.

- L'importance relative des domaines BF_2 et HF avant tout traitement thermique n'est pas constante et ne peut être reliée à la dose reçue. Par recuit après irradiation, les pertes croissent dans le domaine HF tant que celles du domaine BF_2 n'ont pas complètement disparu. La dissipation dans le domaine HF commence à décroître ensuite.

Pour l'interprétation de ce phénomène, il faut se souvenir du fait que l'échantillon, pendant l'irradiation, a été porté à une température voisine de 100°C.

- Alors que le domaine de dissipation BF_1 présente, dans les cristaux non irradiés, une grande amplitude après un chauffage vers 300-400°C suivi de trempe, il n'y a aucune perte aux fréquences correspondantes après un traitement thermique identique sur un cristal irradié. La suppression de ce phénomène de relaxation est obtenue aussi bien par irradiation à 77°K qu' a la température du réacteur. Les pertes du domaine BF_1 réapparaissent par recuit à 500° si l'irradiation a été faite à la température du réacteur, à 400°C si elle a été faite à 77°K.

Nous allons, pour tenter d'expliquer ces faits, considérer séparément deux effets de l'irradiation aux neutrons thermiques.

4-2- TRANSFORMATION DU DEFAUT DIPOLAIRE Mg^{++} [Li]

Le défaut dipolaire responsable du domaine BF_1 dans les cristaux non irradiés, c'est-à-dire le dipôle Mg^{++} [Li] est transformé en un défaut ne présentant plus de relaxation dans la gamme de fréquences explorée. Cet effet est identique à celui des irradiations X et γ . L'irradiation aux neutrons à la température de l'azote liquide a aussi cette action alors que les phénomènes de diffusion atomique sont pratiquement nuls à cette température.

Bien que le résultat soit le même dans les deux cas, on ne peut affirmer que le même mécanisme ait lieu par irradiation aux neutrons thermiques et par irradiation X ou γ . Pour les neutrons, au moins, le résultat de l'irradiation à $77^{o}K$ fait supposer qu'il s'agit d'un mécanisme ne nécessitant pas de diffusion d'atomes.

4-3- CREATION DE DEUX NOUVEAUX TYPES DE DEFAUTS DIPOLAIRES

Une irradiation à la température du réacteur produit des déplacements atomiques et peut créer de nouveaux défauts dipolaires par ce moyen, alors que l'irradiation à $77^{o}K$ n'a pas cette possibilité. Nous pensons, par conséquent, que les effets propres aux irradiations à la température du réacteur sont dus à cette action.

Pour simplifier l'exposé, nous nommerons ici BF_2 et HF les défauts donnant lieu à la relaxation dans les deux domaines correspondant.

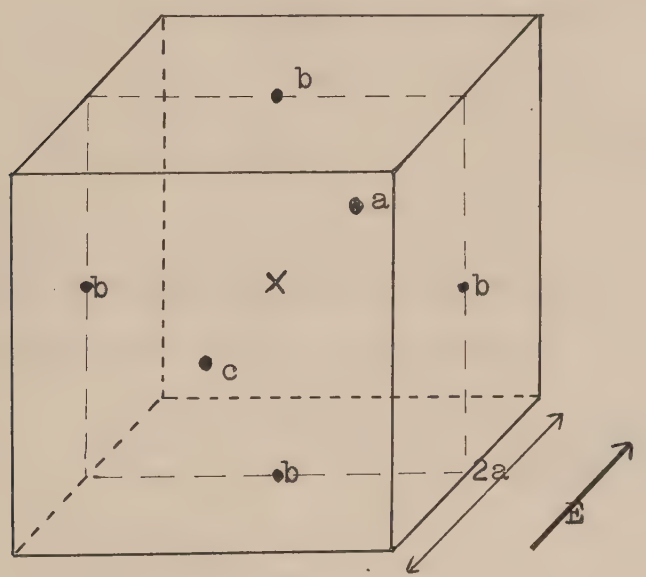
4-3.1. Défaut BF_2

La configuration du défaut BF_2 est certainement voisine de celle du défaut BF_1. L'énergie d'activation étant la même, on peut penser que l'élément mobile est aussi une lacune de lithium, mais le pivot a été créé dans le cristal par l'irradiation et n'est pas un cation d'impureté.

C'est là un point difficile à concilier avec l'hypothèse, généralement admise (46) selon laquelle les défauts ponctuels intrinsèques créés par irradiation seraient des défauts

de Frenkel. Si le défaut BF_1 est bien constitué par l'ensemble d'un cation divalent et d'une lacune de lithium, on envisagerait le défaut BF_2 comme un défaut de Schottky associé, c'est-à-dire une lacune de fluor et une lacune de lithium dans deux sites proches. L'orientation dans un champ électrique se ferait par saut de la lacune cationique, autour de la lacune de fluor, ce saut nécessitant, étant donnée la précision de nos mesures, la même énergie d'activation que lorsqu'elle est voisine d'un ion métallique divalent, ou isolée dans le réseau.

Dans cette hypothèse, nous pouvons faire un calcul analogue à celui qui a été fait par Lidiard pour le défaut dipolaire M^{++} [+] ce qui nous permettra d'évaluer le nombre de défauts créés par irradiation. On suppose que la lacune de lithium et la lacune de fluor sont en position de premiers voisins, c'est à-dire qu'en supposant la lacune de fluor fixe, il y a six sites possibles pour la lacune de lithium. Ceci est représenté sur le schéma ci-dessous.



F^- au centre du cube

Li^+ premier voisin de F^-

a = distance cation-anion = 2,0 Å

Il n'y a pas d'échange direct possible entre les deux éléments du dipôle puisque, dans ce cas les deux sites ne sont pas équivalents dans le réseau. On fera donc intervenir seulement un type de saut avec la probabilité ω_o par unité de temps en l'absence de champ électrique.

Quand le champ $\vec{E}$ est établi, les sites possibles pour la lacune $\boxed{Li^+}$ se diversifient en trois catégories :

- 4 sites b pour lesquels le dipôle a la même énergie que sans champ électrique
- un site a pour lequel le champ électrique a fait varier l'énergie de + eaE
- un site c pour lequel le champ a fait varier l'énergie de - eaE.

Avec les hypothèses déjà exposées, on peut écrire les équations donnant les variations d'occupation des sites a, b et c en présence d'un champ :

$$\frac{dn_a}{dt} = - 4\, n_a\, \omega_o \left(1 + \frac{aeE}{2kT} \right) + n_b\, \omega_o \left(1 - \frac{aeE}{2kT} \right) \qquad (1)$$

$$\frac{dn_b}{dt} = 4\, n_a\, \omega_o \left(1 + \frac{aeE}{2kT} \right) + 4\, n_c\, \omega_o \left(1 - \frac{aeE}{2kT} \right) - 2\, n_b\, \omega_o$$

$$\frac{dn_c}{dt} = - 4\, n_c\, \omega_o \left(1 - \frac{aeE}{2kT} \right) + n_b\, \omega_o \left(1 + \frac{aeE}{2kT} \right)$$

Si le champ électrique est sinusoïdal $E = E_o\, e^{i\omega t}$, les solutions, lorsqu'un état d'équilibre s'est établi, sont :

$$n_a = \frac{N}{6} + A\, E_o\, e^{i\omega t}$$

$$n_b = \frac{2N}{3}$$

$$n_c = \frac{N}{6} - A\, E_o\, e^{i\omega t}$$

On peut déterminer A dans l'équation :

$$i\omega A E = -4\omega_o \left(1 + \frac{a e E}{2 kT}\right)\left(\frac{N}{6} + A E\right) + \omega_o\left(1 - \frac{a e E}{2 kT}\right)\frac{2N}{3}$$

soit :

$$A\left(i\omega + 4\omega_o\right) = -2\omega_o \frac{N a e}{3 kT}$$

Les populations des trois sites sont donc :

$$\begin{cases} n_a = \frac{N}{6} - \frac{2 N a e \omega_o}{3 kT(4\omega_o + i\omega)} E \\ n_b = \frac{2 N}{3} \\ n_c = \frac{N}{6} + \frac{2 N a e \omega_o}{3 kT (4\omega_o + i\omega)} E \end{cases}$$

Le moment électrique du dipôle est $\mu = ea$ et la polarisation par unité de volume est donc :

$$P = (n_c - n_a)\mu = \frac{N \mu^2 E}{3 kT\left(1 + \frac{i\omega}{4\omega_o}\right)}$$

Si au lieu de ω_o on fait intervenir un temps de relaxation $\tau = \frac{1}{4\omega_o}$, la polarisation s'écrit :

$$\frac{N\mu^2 (1 - i\omega\tau)}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

ce qui correspond, en introduisant une constante diélectrique complexe pour exprimer la dissipation, à

$$\varepsilon'' = \frac{N\mu^2}{3\varepsilon_0 kT} \times \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$$, c'est-à-dire une relation de

Debye qui permet de relier le nombre N de dipôles par unité de volume au maximum de ε'' sur la courbe de relaxation :

$$\boxed{\varepsilon'' = \frac{N\mu 2}{6\varepsilon_0 kT}}$$

Cette valeur est à rapprocher de la valeur

$$\varepsilon'' = \frac{N\mu^2}{3\varepsilon_0 kT}$$ obtenue pour le dipôle Mg^{++} [Li]

Ce calcul a évidemment abouti à des relations de Debye, alors que les courbes expérimentales sont toujours trop larges pour satisfaire bien à une telle équation. On peut cependant déduire de cette relation une valeur approchée du nombre de défauts BF_2 créés par irradiation. Cela conduit, pour un cristal irradié à une dose de 6.10^{17} neutrons par cm^2 à une concentration de 10^{-4} pour le dipôle [F] [Li] avant tout traitement thermique.

4-3.2 Défaut HF

Le domaine HF correspond à l'existence d'un autre défaut dipolaire dont il est impossible de prévoir la constitution à partir des seuls résultats de relaxation diélectrique Il est probable pourtant qu'il se forme à partir du défaut BF_2, la transformation n'étant pas réversible.

Dans cette hypothèse, il serait essentiel de connaître le nombre de défauts BF_2 qui participent à la formation d'un défaut HF. Sur plusieurs échantillons ayant subi des irradiations différentes, nous avons comparé la diminution du phénomène de relaxation dans le domaine BF_2, à son augmentation dans le domaine HF, à la suite de recuits réalisés entre 120 et 160°C (fig.16-17). Pour cela nous décomposons, pour

chaque mesure, la courbe de dissipation totale en deux courbes et nous évaluons le maximum de ε'' sur chacune d'elles.

Les résultats sont assez dispersés, mais nous avons toujours obtenu :

$$5\,\Delta\varepsilon''_{HF} \;<\; \Delta\varepsilon''_{BF_2} \;<\; 10\,\Delta\varepsilon''_{HF}$$

en appelant $\Delta\varepsilon''_{BF_2}$ la diminution de la valeur maximum de ε'' dans le domaine BF_2 au cours d'un recuit, et $\Delta\varepsilon''_{HF}$, l'augmentation correspondante du maximum de ε'' dans le domaine HF.

Si, pour les deux types de défauts BF_2 et HF, un calcul analogue à celui de Lidiard est applicable, on peut écrire les deux relations.

$$\varepsilon''_{max} = \frac{n\mu^2}{C.\varepsilon_0\,kT}$$, C étant une constante égale à 3

dans le cas du dipôle Mg^{++} [Li] , à 6 dans le cas du dipôle [F] [Li] les autres facteurs ayant la signification habituelle. Ceci conduit à :

$$\frac{5\,\Delta n_{HF}\times\mu^2_{HF}}{c_{HF}} \;<\; \frac{\Delta n_{BF_2}\times\mu^2_{BF_2}}{c_{BF_2}} \;<\; \frac{10\,\Delta n_{HF}\times\mu^2_{HF}}{c_{HF}}$$ où Δn_{HF} et Δn_{BF_2} sont les variations des nombres de défauts BF_2 et HF par unité de volume, correspondant à $\Delta\varepsilon''_{BF_2}$ et $\Delta\varepsilon''_{HF}$. On peut admettre aussi que, si le défaut HF se forme à partir du défaut BF_2, son moment dipolaire est inférieur à celui du défaut BF_2. Il est certain, pourtant, que nous ne disposons pas de renseignements assez nombreux pour tirer une conclusion, d'autant plus que celle-ci reposerait sur deux hypothèses tout à fait incertaines :

- que tous les défauts BF_2 qui aient disparu, se soient

transformés en défauts HF, alors qu'il peut exister un autre mécanisme (si les défauts BF_2 sont des défauts de Schottky, ils peuvent s'annihiler à des crans de dislocations par exemple).

- que les défauts HF dont la disparition, par guérison thermique, intervient de façon certaine au-dessus de 160°C puissent être considérés comme pratiquement stables jusqu'à cette température.

4-4- COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DES EXPERIENCES DE CONDUCTIVITE ET DE DIFFUSION DES RAYONS X

Les mesures de conductivité sur du fluorure de lithium irradié aux neutrons avaient conduit aussi Bergé (41) à distinguer deux effets de l'irradiation :

- la création de nouveaux porteurs qui disparaissent au cours dela guérison définitive du cristal entre 400 et 500°C

- l'inhibition des porteurs existant dans le cristal avant irradiation. Ce second effet, analogue à celui d'irradiations X ou γ, et produit aussi par une irradiation aux neutrons à 77°K, apparaîtrait avec un mécanisme d'ionisation.

On voit donc que, qualitativement au moins, nos résultats sont en très bon accord avec les résultats des mesures de conductivité.

Nous pouvons aussi comparer les résultats de nos expériences aux conclusions de l'étude de M. Lambert (6) par diffusion des rayons X. Pour les doses inférieures à 10^{17} neutrons par cm^2, il y aurait seulement formation de défauts ponctuels. Après recuit à 300°C, réalisé à la suite d'une irradiation à la température du réacteur, tous les défauts atomiques sont groupés en gros défauts. Or, après un recuit identique, les échantillons irradiés ne présente plus aucune dissipation électrique. Le domaine HF serait donc bien dû à une étape intermédiaire, encore dipolaire, entre les défauts ponctuels existant à la température ordinaire et les défauts plus gros non dipolaires, seuls stables à 300°C.

C O N C L U S I O N

L'étude des défauts ponctuels dipolaires par relaxation diélectrique apporte une contribution à la connaissance des défauts liés à la présence d'impuretés ou créés par irradiation dans le fluorure de lithium.

Les échantillons contenant du nickel ou du magnésium présentent un phénomène de relaxation diélectrique attribué au dipôle formé par l'association d'une lacune de lithium et d'un cation d'impureté divalente. L'énergie d'activation, énergie nécessaire au saut d'une lacune de lithium entre deux sites voisins de l'atome d'impureté, a la même valeur quelle que soit l'impureté présente et quelle que soit sa concentration. Sa valeur est 0,63 $\pm$ 0,02 eV. Cependant les cristaux dopés au magnésium ou au nickel se différencient nettement par la concentration en défauts ponctuels dipolaires acceptée dans le réseau : la concentration maximum en dipôles Mg^{++} $\boxed{Li}$ est $\boxed{5.10^{-4}}$ alors qu'elle peut atteindre 2.10^{-3} pour le dipôle Ni^{++} $\boxed{Li}$.

Lorsque la teneur totale en cations divalents est supérieure à ces valeurs, on observe des précipités qui se dissolvent complètement au-dessus de 550°C. Nous les avons étudiés par diffraction des rayons X, sur les échantillons les plus dopés. La forme stable dans les cristaux dopés au magnésium est le fluorure de magnésium quadratique, en épitaxie dans le réseau du fluorure de lithium. Par refroidissement rapide à partir d'une température à laquelle la mise en solution est totale, on observe une autre phase se présentant en surstructure dans le réseau du fluorure de lithium. Cette seconde phase est la seule qui soit observée dans les cristaux dopés au nickel.

Les défauts dipolaires se groupent au-dessous de 250°C en défauts non dipolaires. Ce groupement peut se faire suivant deux processus dans les cristaux contenant du magnésium.

a) L'étude de la cinétique du processus le plus rapide, qui est le seul observable au-dessous de 100°C, a pu être faite avec assez de précision. On peut déterminer un ordre pour cette cinétique et la valeur trouvée est n = 3. D'autre part, l'énergie d'activation de la transformation est de 0,76 $\pm$ 0,04 eV. Cette cinétique conduit à un équilibre entre défauts dipolaires et défauts non dipolaires, la concentration en dipôles à l'équilibre croissant avec la température. Nous pensons que cette transformation aboutit à la formation de défauts très petits, comprenant

2 ou 3 dipôles ; la connaissance de la cinétique du groupement ne permet pas à elle seule de déterminer son mécanisme exact.

b) Au-dessus de 100°C, cette transformation, alors très rapide, est suivie d'un second processus dont la cinétique n'a pu être étudiée avec précision. Les expériences réalisées permettent de conclure qu'il s'agit de la formation de défauts plus gros dont la taille augmente avec la température ; le passage d'une température de recuit à une autre plus élevée entraîne la dissolution des précipités les plus petits et la mise en solution transitoire de dipôles Mg^{++} [Li] qui vont ensuite s'ajouter aux précipités les plus gros.

Dans les cristaux dopés au nickel, la tendance à se grouper n'apparaît qu'à température plus élevée (150°C au lieu de 50°C environ) et un seul processus a été observé, sans doute identique au processus rapide dans les cristaux dopés au magnésium.

Enfin, nous avons constaté que le comportement des défauts ponctuels dipolaires est indépendant de la présence des gros précipités. En particulier la cinétique de groupement des défauts dipolaires n'est pas modifiée par l'existence de ces précipités ni par leur forme.

L'irradiation aux neutrons thermiques à la température du réacteur crée un défaut dipolaire non lié à la présence d'impuretés bien qu'il corresponde à la même énergie d'activation et au même temps de relaxation que le dipôle Mg^{++} [Li] . Nous pensons qu'il s'agit de l'association en positions voisines d'une lacune de fluor et d'une lacune de lithium. L'orientation de ce défaut dans un champ électrique se fait donc encore par le saut de la lacune de lithium. Il se transforme par recuit en un autre défaut dipolaire. Le phénomène de relaxation associé à ce second défaut a un temps de relaxation plus court et une énergie d'activation plus faible ($\simeq$ 0,4 eV). Sa constitution ne peut pas être déduite de la seule étude par relaxation diélectrique.

Si le cristal irradié aux neutrons contient des impuretés cationiques divalentes, le défaut dipolaire Mg^{++} [Li] ne donne plus lieu au phénomène de relaxation après l'irradiation. Il est de nouveau observable après la guérison thermique des effets de l'irradiation qui est totale vers 550°C. Nous pensons que le dipôle Mg^{++} [Li] a été modifié par un mécanisme

identique à celui d'une irradiation X ou γ . En effet l'irradiation aux rayons X, aux rayons γ ou aux neutrons à 77°K diminue le nombre de défauts dipolaires donnant lieu au phénomène de relaxation : le dipôle est transformé d'une manière qui ne nécessite pas de diffusion d'atomes mais qui modifie l'état électronique du défaut. Cet effet d'irradiation est guéri thermiquement vers 400°C.

B I B L I O G R A P H I E

(1) P. MOURAD Journal de Physique 23, 193 (1962)

(2) A.B. LIDIARD Handbuch der physik (tome XX)
Springer-Verlag, Berlin (1956)

(3) F. SEITZ et J.S. KOEHLER Solid State physics (vol. 2)
Academic Press, New-York (1956)

(4) M. ADAM-BENVENISTE Thèse de 3ème cycle (Paris, 1963)

(5) E. LILLEY et J.B. NEWKIRK Adv. in X-Ray analysis 7, 195
Plenum Press, New-York (1963)

(6) M. LAMBERT Thèse d'Etat (Paris, 1958)

(7) J.F. PETROFF Thèse de 3ème cycle (Paris, 1965)

(8) Z. MIHAILOVIC Thèse d'Etat (Paris, 1960)

(9) H. CURIEN et Z. MIHAILOVIC Bull. Soc. Franç. Min. Crist.
80, 84 (1957)

(10) R.G. BRECKENRIDGE J. Chem. Phys. 16, 959 (1948)
J. Chem. Phys. 18, 913 (1950)

(11) R.G. BRECKENRIDGE Imperfections in nearly perfect
crystals p. 219-245
John Wiley, New-York (1950)

(12) Y. HAVEN Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas 69, 1471 (1950)
69, 1505 (1950)

(13) Y. HAVEN Report of the conference on Defects in Crystal-
line Solids,p.261
Phys. Soc. (1955)

(14) J.S. DRYDEN et N. RAO J. Chem. Phys. 25-2-, 222 (1956)

(15) J.S. DRYDEN et R.J. MEAKINS Faraday Society Discussions
23, 39 (1957)

(16) R.W. DREYFUS Phys. Rev. 121 -6-, 1675 (1961)

(17) J.S. COOK et J.S. DRYDEN Australian Journal of Physics 13 -2A-, 260 (1960)

(18) J.S. COOK et J.S. DRYDEN Proceedings of the Physical Society 80 -2-, nº 514, 479 (1962)

(19) H. FROHLICH Theory of dielectrics, Clarendon Press, Oxford (1949)

(20) R.H. COLE et K.S. COLE J. Chem. Phys. 9, 341 (1941)

(21) R.H. COLE Compte-rendu du 11ème Colloque Ampère, p. 96 (North Holland Publ. Comp., 1962)

(22) J.G. POWLES J. Chem. Phys. 21 -1-, 633 (1953)

(23) S.H. GLARUM J. Chem. Phys. 33 -5-, 1371 (1960)

(24) R. KUBO J. Phys. Soc. Japan 12 -6-, 570 (1957)

(25) R.H. COLE J. Chem. Phys. 42 -2-,637 (1965)

(26) A. GUINIER Heterogeneities in solid solutions, Solid State Physics vol. IX, p. 293 (Academic Press, New-York 1959)

(27) A.B. LIDIARD Report of the conference on defects in crystalline solids, p.283 (Phys.Soc. 1955)

(28) Y. HAVEN J. Chem. Phys. 21, 171 (1953)

(29) P. DUCROS Thèse d'Etat (Paris, 1960)

(30) J. LAJZEROWICZ Thèse d'Etat (Grenoble, 1963)

(31) C. PETITJEAN Diplôme d'Etudes Supérieures (Paris, 1961)

(32) H. CURIEN et C. PETITJEAN Comptes-rendus Acad. Sci. 253, 254 (1961)

(33) A. TARDIEU Diplôme d'Etudes Supérieures (Paris, 1965)

(34) M. ADAM (à paraître)

(35) E. LAREDO Thèse de 3ème cycle (Orsay, 1965)

(36) A. GUINIER Théorie et technique de la radiocristallographie p. 127

(37) K. SUZUKI J. Phys. Soc. Japan 16 -1-, 67 (1961)

(38) Tables internationales de cristallographie vol. III

(39) C. ZENER Imperfections in nearly perfect crystals, 289 John Wiley, New-York (1950)

(40) C. KITTEL Introduction to solid state physics John Wiley, New-York (1956)

(41) P. BERGE Thèse d'Ingénieur-Docteur (Paris, 1961)

P. BERGE Bull. Soc. Franç. Miner. Crist. 83, 57 (1960)

(42) W. HAYES et G.M. NICHOLS Phys. Rev. 117, 993 (1960)

(43) W. HAYES J. Appl. Phys. Supp. 33 -1-, 329 (1962)

(44) W. KANZIG Phys. Rev. Letters 4, 117 (1960)

(45) M. DUBOIS, P. BERGE, M. BENVENISTE et G. BLANC Journal de Physique 25, 1017 (1964)

(46) D. BINDER et W.J. STURM Phys. Rev. 96, 1519 (1954)

(47) A.C. GREENE, H.O. HOOPER et P.J. BRAY J. Phys. Chem. Solids 27, 163 (1966)

(48) H. CURIEN et J. FRUCTUS Comptes-Rendus Acad. Sci. 253, 850 (1961)

(49) J.S. DRYDEN, S. MORIMOTO et J.S. COOK Phil. Mag. 12 -116- 379 (1965)

Publications sur ce travail

J. PETIAU Comptes-Rendus Acad. Sci. 255, 500 (1962)

J. PETIAU Journal de physique 24, 564 (1963)

H. CURIEN, J. PETIAU, J. FRUCTUS-RICQUEBOURG et C. PETITJEAN
J. Phys. Soc. Japan 18 -Supp. III-,
133 (1963)

J. PETIAU et H. CURIEN Proceedings of the XII th Colloque
Ampère, p. 402
(North-Holland Pub. Comp., 1964)

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Les hypersons.

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 24 juin 1966.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE.